

Universidade Federal de Santa Catarina

Curso de Pós-Graduação em Física

ESTUDO ESTRUTURAL E TÉRMICO DA LIGA $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$

Antonio Augusto Malfatti Gasperini

Dissertação

apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física

da Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção do grau de

MESTRE EM FÍSICA

Florianópolis, 2005

ESTUDO ESTRUTURAL E TÉRMICO DA LIGA $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$

Antonio Augusto Malfatti Gasperini

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de **Mestre em Física**, na área de concentração em Física da Matéria Condensada, e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação.

Prof. Dr. Marcelo H. R. Tragtenberg
(Coordenador do Curso)

Banca examinadora

Prof. Dr. Kleber Daum Machado
(FSC/UFPR - Orientador)

Prof. Dr. Valderéz Drago
(FSC/UFSC)

Prof. Dr. Gustavo Medeiros Azevedo
(LNLS)

Prof. Dr. João Cardoso de Lima
(FSC/UFSC - suplente)

Dedico este trabalho à minha família

AGRADECIMENTOS

À minha querida família, que me apoiou em todos os momentos em que precisei: ao meu pai Moacir, minha mãe Lourdes e minhas irmãs Carolina e Isadora.

Ao meu orientador Kleber, pela paciência e dedicação com que me orientou durante meu trabalho.

Ao professor João Cardoso pela co-orientação e aos colegas do LPCM (professor Tarciso, Sérgio, Fernando, Mayka, Leandro, Amanda, Thiane, Carlos e Daniela), pelas discussões e pela companhia durante tantas tardes em que passamos juntos.

Aos professores de Graduação e Pós-Graduação em Física da UFSC, pela formação acadêmica e pela amizade.

À querida Daiani, pelo apoio permanente, especial e cheio de carinho com que pude contar durante todo este tempo.

Aos meus amigos Marlon, André, Diego, Alex, Danieli, Jean e Rafael por todos os momentos compartilhados.

Às secretarias dos cursos de Graduação e de Pós-Graduação em Física da UFSC e aos demais colegas do curso pelo apoio durante todo o período de estudos.

Ao CNPq, pelo indispensável suporte financeiro durante a execução do trabalho.

Ao LNLS, pelo apoio técnico e financeiro, sem o qual a realização das medidas de difração de raios-x seria impossível.

Sumário

Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
1 Introdução	1
2 Técnicas Experimentais	7
2.1 Moagem Mecânica	7
2.2 Difração de Raios-X	9
2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura	12
3 Procedimento Experimental	14
3.1 Preparação da Amostra	14
3.2 Difração de Raios-X	15
3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura	18
4 Fundamentos Teóricos	19
4.1 Difração de Raios-X em Materiais Cristalinos	19
4.1.1 Fator de Espalhamento Atômico	22

4.1.2	O Método de Rietveld	24
4.2	Difração de Raios-X em Materiais Amorfos	27
4.3	Método de Monte Carlo Reverso	32
5	Resultados e Discussões	37
5.1	Monte Carlo Reverso	37
5.2	Calorimetria Diferencial de Varredura	48
5.3	Cristalização da Liga Amorfa Ni ₄₆ Ti ₅₄	51
6	Conclusões	60
	Referências Bibliográficas	64

Resumo

As propriedades estruturais e térmicas da liga amorfa de composição nominal $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ produzida pela técnica de moagem mecânica foram estudadas através de técnicas experimentais e também modelagem computacional. Com relação às propriedades estruturais, a técnica de difração de raios-x foi combinada com o método de simulação de Monte Carlo reverso para fornecer dados estruturais relevantes, como números de coordenação médios, distâncias interatômicas médias e distribuições de ângulos entre ligações entre átomos primeiros-vizinhos. Com relação às propriedades térmicas, o comportamento térmico da liga foi estudado através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) e propriedades como temperaturas e entalpia de cristalização foram obtidas, assim como a energia de ativação do processo de cristalização. O processo de cristalização da liga foi investigado fazendo-se medidas de padrões de difração de raios-x em função da temperatura numa faixa de temperaturas próxima à temperatura de cristalização da liga. Os difratogramas cristalinos obtidos foram ajustados pelo método de Rietveld e, através do refinamento desses padrões, as fases presentes nos difratogramas foram identificadas como sendo as fases cúbicas NiTi e NiTi_2 , e os dados estruturais referentes a estas fases, como os parâmetros de rede, tamanhos médios de cristalito, percentual de fases e tensões residuais, foram determinados.

Abstract

The structural and thermal properties of the amorphous $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ alloy produced by mechanical alloying technique were studied through experimental techniques and computer simulations. Concerning the structural properties, the x-ray diffraction technique was combined with reverse Monte Carlo simulations in order to obtain relevant structural data, such as average coordination numbers, average interatomic distances and bond-angle distribution functions. Considering now the thermal properties, the thermal behaviour of the alloy was investigated by the differential scanning calorimetry (DSC) technique, and properties such as crystallization temperatures and enthalpies were determined, besides the activation energy of the crystallization process. The crystallization process was investigated by collecting x-ray diffraction patterns at some temperatures close to the crystallization temperature of the alloy. The patterns obtained were simulated using the Rietveld refinement procedure, and the phases present in the patterns were found to be the cubic NiTi and NiTi_2 phases. Their structural parameters, such as lattice parameters, average crystallite sizes, stress and relative amount of phases were also determined.

Lista de Figuras

1.1	Instrumental cirúrgico produzido à base da fase NiTi	2
1.2	Limas utilizadas em tratamento de canais produzidas à base da fase NiTi . .	2
1.3	Ilustração do uso das malhas produzidas com a fase NiTi dentro da carótida .	3
2.1	Moinho SPEX 8000 e <i>container</i>	8
2.2	Colisão das esferas com as partículas dos pós	9
2.3	Difratogramas de raios-x para um material cristalino e para um material amorfo	10
2.4	Difração de raios-x por um cristal	10
2.5	Esquema da célula calorimétrica do DSC	13
3.1	Arranjo experimental para as linhas de difração de raios-x do LNLS	15
4.1	Definição do vetor de espalhamento \vec{K}	20
4.2	Espalhamento de raios-x por um átomo	23
4.3	Comparação entre as estruturas de materiais cristalinos e amorfos e respec- tivos histogramas de distribuição dos números de coordenação para átomos primeiros-vizinhos	27
4.4	Função $G_{ij}(\vec{r})$ esquemática	28
4.5	Exemplo de configuração para a simulação por Monte Carlo reverso	33
4.6	Alteração da configuração inicial pelo método de Monte Carlo reverso	34
5.1	Difratograma de raios-x típico para a liga Ni ₄₆ Ti ₅₄ medido no LNLS	37

5.2	Fator de estrutura total $\mathcal{S}(K)$ para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$	38
5.3	Gráfico de χ_{eq}^2 em função da densidade ρ_0 para simulações usando o método MCR	39
5.4	Comparação entre as simulações usando o método MCR feitas para $\sigma = 0,05$, $\sigma = 0,02$, $\sigma = 0,008$ e $\sigma = 0,005$	41
5.5	Comparação entre as simulações usando o método MCR feitas com $N = 300$, $N = 1000$ e $N = 3000$	42
5.6	Fator de estrutura total $\mathcal{S}(K)$ da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ e sua simulação empregando o método MCR	43
5.7	Fatores de estrutura parciais $\mathcal{S}_{ij}^{\text{MCR}}(K)$ da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$	44
5.8	Funções de distribuição de pares parciais $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$ da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$	45
5.9	Funções de distribuição de ângulos $\Theta_{ijk}(\cos\theta)$ entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ obtida da configuração tridimensional obtida pelo método MCR	47
5.10	Espectro DSC para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ obtido utilizando a taxa de aquecimento $\Phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$	48
5.11	Espectros DSC da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ para $\Phi = 2,5^\circ\text{C}/\text{min}$, $\Phi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$, $\Phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, $\Phi = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ e $\Phi = 40^\circ\text{C}/\text{min}$	49
5.12	Gráfico $\ln \frac{\Phi}{T_c^2} \times \frac{1}{T_c}$ para determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger	50
5.13	Gráfico $\ln \frac{\Phi}{T_c^2} \times \frac{1}{T_c}$ para determinação da energia de ativação do processo associado ao segundo pico das medidas DSC pelo método de Kissinger	51
5.14	Difratogramas obtidos para liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ para várias temperaturas: $T = 25^\circ\text{C}$, $T = 350^\circ\text{C}$, $T = 412^\circ\text{C}$, $T = 430^\circ\text{C}$, $T = 450^\circ\text{C}$ e $T = 515^\circ\text{C}$	52
5.15	Difratograma obtido à temperatura $T = 430^\circ\text{C}$ para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ juntamente com sua simulação pelo método de Rietveld	53

5.16	Gráfico da equação 5.2 para as fases NiTi e NiTi ₂ para $T = 430^{\circ}\text{C}$, juntamente com seus ajustes lineares	54
5.17	Difratograma obtido à temperatura $T = 450^{\circ}\text{C}$ para a liga Ni ₄₆ Ti ₅₄ juntamente com sua simulação pelo método de Rietveld	55
5.18	Gráfico da equação 5.2 para as fases NiTi e NiTi ₂ para $T = 450^{\circ}\text{C}$, juntamente com seus ajustes lineares	56
5.19	Difratograma obtido à temperatura $T = 515^{\circ}\text{C}$ para a liga Ni ₄₆ Ti ₅₄ juntamente com sua simulação pelo método de Rietveld.	56
5.20	Gráfico da equação 5.2 para as fases NiTi e NiTi ₂ para $T = 515^{\circ}\text{C}$, juntamente com seus ajustes lineares	57

Lista de Tabelas

5.1	Resultados obtidos da simulação de MCR para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$	46
5.2	Temperaturas de cristalização obtidas para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ para diferentes taxas de aquecimento Φ	49
5.3	Temperatura de ativação do processo associado ao segundo pico das medidas DSC obtidas para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ para diferentes taxas de aquecimento Φ . .	51
5.4	Resultados obtidos para o refinamento pelo método de Rietveld para o difratograma medido em $T = 430^\circ\text{C}$	53
5.5	Resultados obtidos para o refinamento pelo método de Rietveld para o difratograma medido a $T = 450^\circ\text{C}$	55
5.6	Resultados obtidos para o refinamento pelo método de Rietveld para o difratograma medido a $T = 515^\circ\text{C}$	57

Capítulo 1

Introdução

O sistema de ligas formadas pelos elementos níquel e titânio é bastante rico, sendo possível formar fases cristalinas e amorfas com grande variação de composição. No caso das fases cristalinas, temos as seguintes fases listadas no banco de dados JCPDS [1]: duas fases cúbicas NiTi (JCPDS 180899) e NiTi₂ (JCPDS 180898), uma fase hexagonal Ni₃Ti (JCPDS 750878), uma fase romboédrica Ni₄Ti₃ (JCPDS 391113), uma fase monoclínica NiTi (JCPDS 351281) e uma fase romboédrica de alta temperatura Ni₂Ti (JCPDS 270345). No caso de fases amorfas Ni_xTi_{1-x}, há uma vasta região de composições, na faixa $0,2 \leq x \leq 0,7$, na qual é possível obter fases amorfas, fazendo com que este sistema seja muito conveniente para a realização de estudos sobre as propriedades estruturais de materiais amorfos [2].

Do ponto de vista científico e tecnológico, ligas Ni-Ti possuem muitas propriedades relevantes. Dentre estas propriedades, podemos citar memória de forma, superelasticidade, excelente ductibilidade, além de resistência à fadiga e à corrosão [3–7]. Em particular, a fase NiTi apresenta essas características, além de excelente biocompatibilidade, possuindo alta taxa de recuperação após esforço, da ordem de 8%, similar àquela dos ossos (cerca de 2%) [8], além de módulo elástico baixo, em torno de 50–70 GPa, enquanto que ossos densos têm módulos da ordem de 20 GPa [9]. Para uma comparação, aço inoxidável apresenta valores acima de 190 GPa. De fato, esta liga é utilizada comercialmente na fabricação de instrumentos

dentários e médicos, como mostram as figuras 1.1 e 1.2.

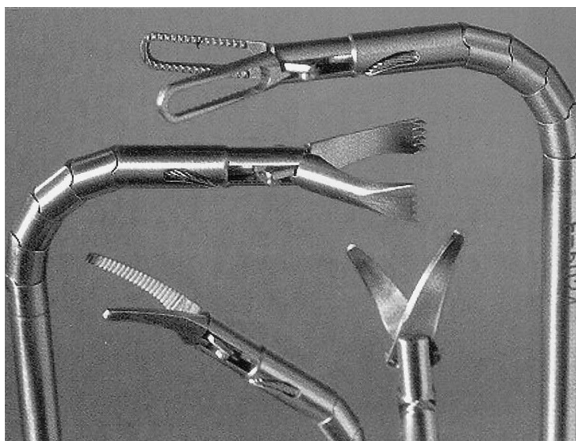


Figura 1.1: Instrumental cirúrgico produzido à base da fase NiTi (extraído de Duerig *et al.* [3]).

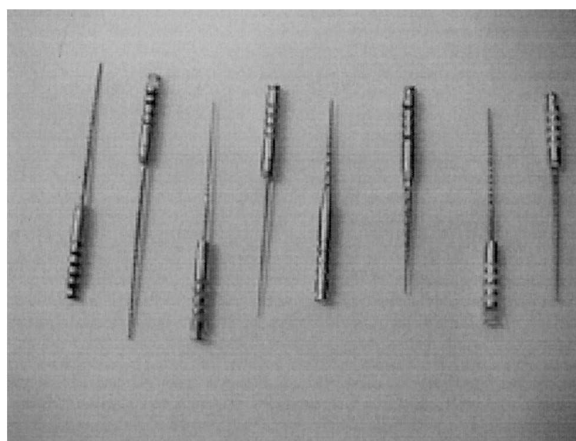


Figura 1.2: Limas utilizadas em tratamento de canais produzidas à base da fase NiTi (extraído de Duerig *et al.* [3]).

A fase NiTi é utilizada ainda na produção de “malhas” ou “armações” que são colocadas internamente às artérias ou veias que apresentam aneurisma ou coágulo para reforçar as paredes desses vasos, como mostra as ilustrações da figura 1.3 abaixo. Outro uso para essas ligas inclui a fabricação de elementos estruturais na área de construção civil, aproveitando as características superelásticas e de memória de forma destes materiais [10].

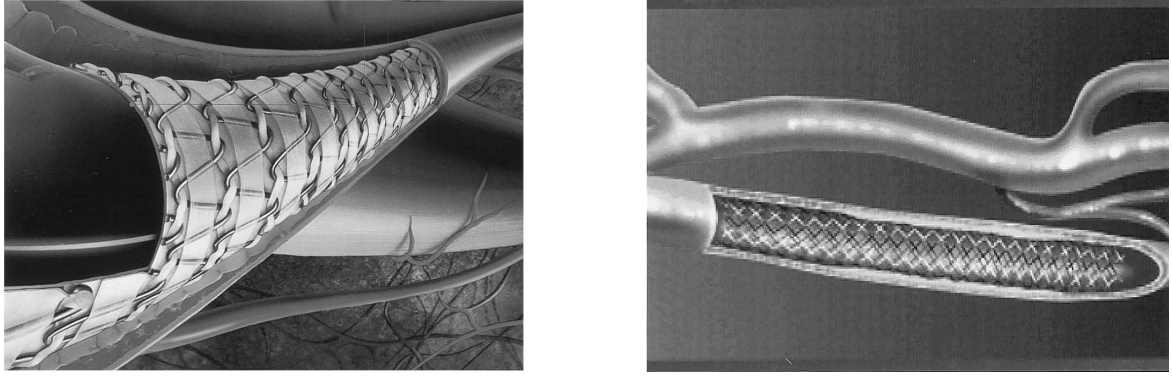


Figura 1.3: Ilustração do uso das malhas produzidas com a fase NiTi dentro da carótida (extraído de Duerig *et al.* [3]).

Um fato interessante à respeito da fase superelástica NiTi é que ela, na forma cristalina, apresenta essas propriedades numa certa faixa de temperatura, a qual vai de cerca de $T_a = 45\text{--}50^\circ\text{C}$ até 90°C [11]. Abaixo de T_a ela não é superelástica. Assim, para que suas propriedades superelásticas possam ser utilizadas em aplicações biológicas, como em implantes, é preciso que T_a seja menor que a temperatura corporal. Por outro lado, o uso em instrumentos dentários, como limas para tratamentos de canal, requer instrumentos com propriedades mecânicas apropriadas, com maiores dureza, módulo elástico e resistência à fratura por uso continuado. Pelletier *et al.* [12, 13] e Duerig *et al.* [3] relatam que as ligas Ni-Ti cristalinas, apesar de excelente biocompatibilidade e bioassimilação, não possuem as propriedades mecânicas apropriadas. Com o objetivo de melhorar o comportamento mecânico da fase cristalina NiTi, Pelletier *et al.* [12, 13] implantaram íons de argônio, boro e nitrogênio em filmes finos da liga e verificaram que, após a implantação, houve um aumento tanto na dureza quanto no módulo elástico da camada superficial da liga, até cerca de 200 nm. Eles explicaram esse fato assumindo que a implantação iônica gerou defeitos na camada superficial, fazendo com que uma camada amorfa de composição $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ se formasse, e essa camada seria a responsável pela melhora nas propriedades mecânicas do material. Entretanto, eles não apresentam nenhum estudo estrutural da fase amorfa $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ obtida.

Uma liga amorfa $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ produzida por fusão foi investigada por Fukunaga *et al.* [14]

através de medidas usando a técnica de difração de nêutrons combinada com substituição isotópica. Eles obtiveram dados estruturais relevantes a respeito dessa liga, como números médios de coordenação e distâncias interatômicas médias entre átomos primeiros-vizinhos. Essa composição também foi investigada do ponto-de-vista teórico, por Gazzillo *et al.* e Lançon *et al.* Gazzillo *et al.* [15] utilizaram um modelo de esferas rígidas não-aditivas para descrever a estrutura atômica da liga, e Lançon *et al.* [16] consideraram potenciais interatômicos entre os átomos para efetuar simulações por método de Monte Carlo usual. Entretanto, os dados obtidos por Fukunaga *et al.* (obtidos de experiências) e por Gazzillo *et al.* e Lançon *et al.* (obtidos de modelos teóricos) são conflitantes entre si, tanto quantitativamente quanto qualitativamente. De fato, os dados teóricos também divergem quantitativamente entre si. A principal questão é que os pares Ni-Ni são encontrados numa distância interatômica média maior que os pares Ni-Ti, por Fukunaga *et al.*, enquanto os modelos teóricos fornecem o contrário. É importante notar que, na liga amorfa $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40}$ [17] estudada teoricamente por meio de simulações usando o método de Monte Carlo reverso [18–23], os pares Ni-Ti também são encontrados a uma distância interatômica média menor que os pares Ni-Ni.

Dada a evidente relevância das ligas do sistema Ni-Ti, tanto científica como tecnológica, com possíveis aplicações práticas imediatas para as ligas amorfas, como as descritas por Pelletier *et al.* [12, 13], nosso primeiro objetivo nesse trabalho foi investigar a estrutura atômica local de uma fase amorfa do sistema Ni-Ti de composição próxima a $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$. Para produzir a liga amorfa escolhemos a técnica de moagem mecânica [24] por suas vantagens intrínsecas, as quais são baixo custo do equipamento necessário à produção das ligas, simplicidade operacional e capacidade de produção de material em larga escala. A técnica, porém, apresenta como inconvenientes a possibilidade de ocorrer contaminação pelo meio de moagem e a dificuldade de controle rígido sobre a composição química final obtida para o material produzido. No presente caso, a liga obtida teve composição química $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

Como segundo objetivo queríamos estudar o comportamento térmico dessa liga, investigando sua estabilidade térmica em função da temperatura e observando, também, sua

cristalização e as fases cristalinas obtidas no processo.

Para efetivar os estudos acima, seguimos uma abordagem que combina investigação experimental com modelagem estrutural. Para investigar experimentalmente a estrutura atômica da fase amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ e das fases cristalinas obtidas após a cristalização da fase amorfa usamos a técnica de difração de raios-x, a qual é largamente utilizada nesse tipo de estudo, dada a sua relativa simplicidade operacional e grande disponibilidade de equipamentos. Outra técnica que poderia ser utilizada seria a difração de nêutrons, mas o procedimento experimental é mais complicado e não há esse equipamento (pelo menos não em estado operacional) no Brasil. Para o estudo do comportamento térmico da amostra, utilizamos a técnica de calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC), além de seguir a cristalização da liga realizando medidas de difração de raios-x para várias temperaturas diferentes. As medidas de difração de raios-x obtidas para a liga após a cristalização foram investigados por um refinamento estrutural baseado no método de Rietveld [25, 26], e parâmetros estruturais relevantes, como os parâmetros de rede, tamanhos médios de cristalito, tensões residuais e quantidade relativa de fases foram determinados.

Para a modelagem estrutural, utilizamos dados obtidos através das medidas de difração de raios-x (além de outros parâmetros físicos) como dados de entrada para realizar simulações pelo método de Monte Carlo reverso (MCR) [18–23]. Este método é relativamente simples e já foi utilizado para investigar algumas ligas amorfas [27–34], incluindo uma liga amorfa $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40}$ [17] e uma liga amorfa $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ [35]. Para a nossa liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$, determinamos, a partir das simulações, as distâncias interatômicas médias, números de coordenação médios e as distribuições de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma. No capítulo 2, as técnicas experimentais utilizadas na execução do estudo são apresentadas e um breve resumo sobre elas é mostrado. No capítulo 3, os procedimentos experimentais relativos à produção e investigação da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ são descritos. No capítulo 4, uma fundamentação teórica sobre difração de raios-x em materiais cristalinos e amorfos é apresentada, além do método utilizado para o

cálculo dos dados necessários à efetivação das simulações (fatores de estrutura totais). O método de simulação por Monte Carlo reverso também é discutido nesse capítulo. O capítulo 5 apresenta e discute todos os resultados obtidos, e as conclusões finais são apresentadas no capítulo 6. Passamos então à discussão das técnicas experimentais utilizadas.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Neste capítulo vamos descrever resumidamente as técnicas experimentais utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, que são: moagem mecânica (MM) [24, 36, 37], difração de raios-x (DRX) [38–40] e calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) [41].

2.1 Moagem Mecânica

A *moagem mecânica* é uma técnica de processamento no estado sólido que permite sintetizar uma grande variedade de materiais cristalinos [42-44], amorfos [17, 33, 34, 45, 46] e soluções sólidas [36], com estruturas estáveis ou metaestáveis [47, 48]. Além disso, MM mostrou ser muito simples e eficaz na produção de materiais nanoestruturados [24, 36, 37], sendo capaz também de formar ligas que são muito difíceis ou que não podem ser obtidas por meio de outras técnicas como, por exemplo, ligas combinando os elementos Fe e Se [49] e Co e Se [50], por causa da grande diferença na temperaturas de fusão desses elementos ($T_f^{\text{Fe}} = 1535^\circ\text{C}$, $T_f^{\text{Co}} = 1495^\circ\text{C}$ e $T_f^{\text{Se}} = 217^\circ\text{C}$). Quando comparada a outras técnicas de produção de materiais, MM se destaca pelo baixo custo dos equipamentos necessários para a realização da moagem, simplicidade de operação e pela possibilidade de produzir materiais em

larga escala. Como desvantagens deste método podemos citar a possibilidade de contaminação pelos elementos que formam o meio de moagem (normalmente ferro oriundo do aço das esferas e do *container*) e uma eventual diferença entre a composição química inicial e a final do material obtido, o que pode prejudicar a reprodutibilidade. Porém, quando as condições de moagem, como tamanho e tipo de *container*, razão entre a massa das esferas e do material, diâmetros das esferas, tempo de moagem e tipo de moinho são as mesmas, os resultados são reproduzidos.

MM consiste na moagem de pós com alto grau de pureza. Para realizar esta moagem, pós dos elementos químicos com os quais se deseja fazer o material são colocados num recipiente (*container*) geralmente de aço juntamente com algumas esferas também de aço, numa dada proporção entre a massa das esferas e a massa dos pós. Este recipiente é lacrado sob atmosfera inerte (para evitar a oxidação do material) e em seguida é colocado num moinho de bolas. No nosso caso, usamos um moinho de bolas de alta energia modelo SPEX 8000, mostrado na figura 2.1.



Figura 2.1: Moinho SPEX 8000 e *container*.

Durante a moagem, as esferas colidem com as partículas dos pós, fraturando-as e soldando-as repetidamente (veja a figura 2.2), o que produz uma diminuição no tamanho dos grãos. Esta diminuição do tamanho dos grãos (e o conseqüente aumento nas suas superfícies de contato), juntamente com o acúmulo de tensões no material devido às colisões,

aumenta a energia livre do sistema, o que torna o material muito reativo. Para minimizar a energia, o sistema pode passar de uma simples mistura de pós para uma liga na qual eles aparecem combinados. Com isso, o material desejado vai sendo formado. Há também a formação de uma região interfacial composta por centros de defeitos [51]. Transcorrido um tempo determinado, o material obtido é retirado para caracterização por alguma técnica experimental, como, por exemplo, difração de raios-x.

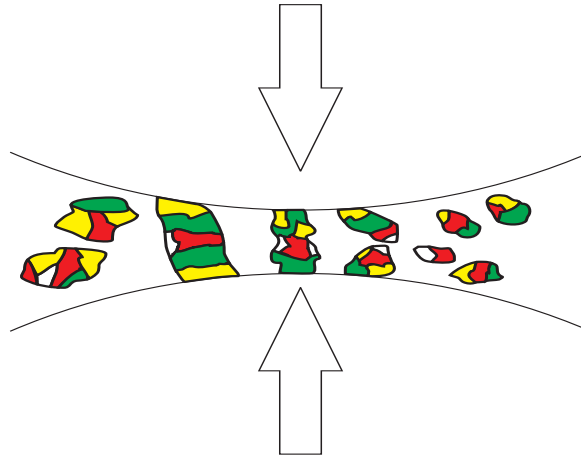


Figura 2.2: Colisão das esferas com as partículas dos pós.

2.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-x é a mais bem estabelecida técnica para caracterização estrutural, principalmente para materiais cristalinos. Devido sua grande versatilidade, ela também é utilizada para a caracterização estrutural de materiais amorfos. Além disso, com uma única amostra pode-se realizar vários experimentos diferentes. Entretanto, quando átomos muito leves (H ou C) estão ligados a átomos pesados (Fe, Mo, Nb, Ni, etc.) ou quando os átomos do material têm números atômicos muito próximos (Fe e Co, Nb e Zr), há dificuldades em resolver a estrutura do material. Nesse ultimo caso, é conveniente a utilização de fontes de luz síncrotron, conforme discutiremos na seção 4.1.1. A figura 2.3 mostra qualitativamente a diferença entre os difratogramas para materiais cristalinos e amorfos.

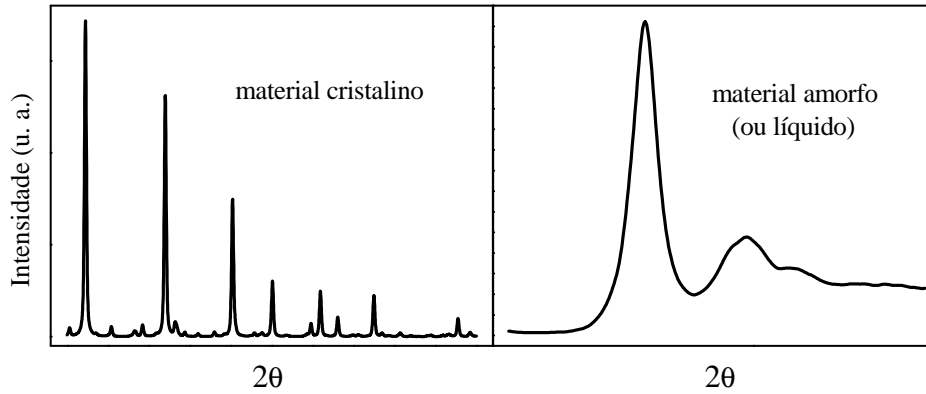


Figura 2.3: Difrátogramas de raios-x para um material cristalino e para um material amorfo.

A técnica de difração de raios-x está baseada na difração de fótons de raios-x pelos elétrons dos átomos da amostra em estudo. O espectro de raios-x corresponde à medida da intensidade do feixe espalhado pelo material em função do ângulo de incidência do feixe sobre a amostra, sendo que essa intensidade depende da interferência construtiva ou destrutiva das ondas difratadas pelos diferentes átomos. Um esquema da difração de raios-x em cristais está mostrado na figura 2.4.

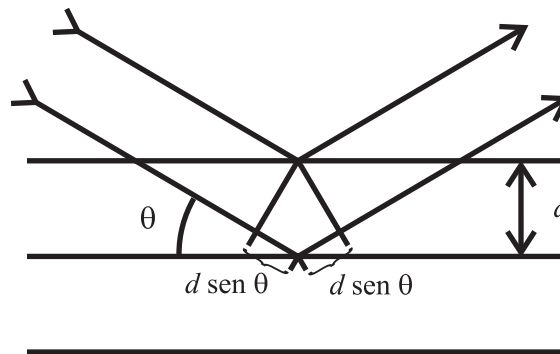


Figura 2.4: Difração de raios-x por um cristal.

Da figura vemos que as ondas difratadas percorrem distâncias diferentes até chegar ao detector, e que esta diferença de percurso, que chamaremos de δ , vale

$$\delta = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

onde θ é o ângulo de incidência ou de reflexão (de modo que 2θ é o ângulo de difração) e d é a distância entre os planos atômicos. Esta diferença de percurso leva a uma diferença ϕ entre as fases dessas ondas dada por

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \quad (2.2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Se considerarmos um cristal perfeito e infinito, haverá interferência construtiva das ondas apenas quando $\phi = 2\pi, 4\pi, 6\pi, \dots$ ou, equivalentemente, (equação 2.2), quando a diferença de percurso dos raios for igual um número inteiro de comprimentos de onda, ou seja

$$\delta = n\lambda \quad (2.3)$$

onde n é um número inteiro. Caso contrário, a interferência será destrutiva, e a intensidade do feixe difratado será nula (considerando um cristal perfeito e infinito). Das equações 2.1 e 2.3 vemos que haverá picos de difração apenas para ângulos tais que a relação

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

seja satisfeita. Esta equação é conhecida como lei de Bragg. Para um cristal real (finito e com imperfeições em sua rede), não há cancelamento total das ondas difratadas quando o ângulo θ for ligeiramente diferente daquele que satisfaz a lei de Bragg, de forma que os picos de difração possuem largura finita. Uma análise mais completa sobre a difração de raios-x em materiais cristalinos será apresentada na seção 4.1.

Para materiais amorfos, as relações 2.1 e 2.2 também são válidas, porém devemos entender d na equação 2.1 não mais como a distância (bem definida) entre planos atômicos, mas sim como uma distribuição larga de distâncias em torno de um valor médio. Deste modo, o estudo de materiais amorfos não pode ser feito da mesma maneira que o de materiais

cristalinos, já que a estrutura desses materiais não pode ser descrita considerando-se uma célula unitária que se repete tridimensionalmente no espaço. Mesmo assim, é possível extrair informações relevantes sobre a estrutura atômica desses materiais utilizando seus espectros de difração de raios-x, como veremos na seção 4.2.

Além da caracterização estrutural, é importante complementar o estudo realizando uma caracterização térmica do material, o que pode ser feito, por exemplo, utilizando-se a técnica de calorimetria diferencial de varredura.

2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

As propriedades térmicas do material podem ser investigadas por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura [41], que consiste em medir a diferença entre dois sinais térmicos provenientes de duas amostras diferentes, uma contendo o material a ser estudado (amostra-teste) e a outra contendo um material de comportamento térmico conhecido (amostra-referência). Como o comportamento térmico da amostra-referência é conhecido, pode-se determinar a evolução térmica da amostra-teste, o que inclui a obtenção de dados como temperaturas de cristalização, temperaturas de fusão, temperaturas de transições vítreas, regiões de relaxação térmica, entalpias envolvidas nesses processos, calores específicos, etc.

O equipamento de DSC utilizado foi um DSC 2010 da TA Instruments, constituído por uma célula calorimétrica, conforme mostra a figura 2.5 abaixo. A célula é formada por um cilindro de prata (forno) que transmite calor para as amostras através de um disco de constantan, o qual é um bom condutor térmico. As amostras ficam localizadas em duas plataformas existentes nesse disco. À medida que a temperatura do forno varia, qualquer processo termodinâmico que envolva a absorção ou liberação de energia pela amostra faz com que as temperaturas da amostra-teste e da amostra-referência tornem-se diferentes. Sob cada uma das plataformas existe um disco de cromo, e o termopar constantan-cromo resultante é utilizado para determinar a diferença de temperatura entre as plataformas. Um outro termopar

localizado dentro da célula é utilizado para o controle da temperatura do sistema. A célula é preenchida com gás inerte para evitar oxidações. Pode-se efetuar medidas com diferentes taxas de aquecimento da célula, o que permite estudar a cinética das reações que ocorrem na amostra. Uma análise mais detalhada sobre a calorimetria diferencial de varredura pode ser encontrada na referência [41].

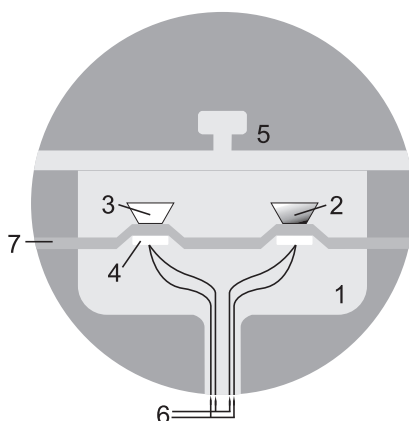


Figura 2.5: Esquema da célula calorimétrica do DSC. 1) Cilindro de prata; 2) amostra teste; 3) amostra referência; 4) disco de cromo; 5) tampa; 6) termopares; 7) disco termoeletrico (constantan).

Após descrever resumidamente as técnicas experimentais utilizadas, no próximo capítulo apresentamos o procedimento experimental utilizado nesse trabalho.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Nesse capítulo apresentamos o procedimento experimental utilizado no decorrer do trabalho, iniciando com a preparação da amostra.

3.1 Preparação da Amostra

Pós de níquel (Merck, pureza $> 99,5\%$, tamanho de partícula $< 10\ \mu\text{m}$) e de titânio (Alfa Aesar, pureza $> 99,5\%$, tamanho de partícula $< 10\ \mu\text{m}$) foram misturados na composição nominal $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$. A mistura foi lacrada em um cilindro de aço juntamente com esferas também de aço sob atmosfera inerte de argônio. A razão entre a massa das esferas e a massa da mistura foi de 5:1. O cilindro foi montado em um moinho vibratório de alta energia, modelo SPEX 8000, e a mistura foi moída durante 12 horas. Com a finalidade de manter a temperatura do cilindro próxima à temperatura ambiente, a sala onde o moinho estava localizado foi climatizada e um sistema de ventilação foi montado próximo ao moinho. Após as 12 horas de moagem, o cilindro foi aberto e uma pequena quantidade de amostra foi retirada para a análise por difração de raios-x, com o intuito de verificar a amorfização da amostra. O padrão de difração medido foi registrado usando um difratômetro de pós da marca Rigaku, modelo MiniFlex, equipado com um tubo de cobre ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418\ \text{\AA}$). O espectro de

raios-x da amostra apresentou picos largos e pouco intensos, sendo, portanto, um espectro característico de materiais amorfos.

A composição da amostra recém-moída foi medida através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS), utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-700HS. A composição medida foi de 46 at.% de Ni e 54 at.% de Ti e traços de impurezas na amostra não foram observados, indicando que a liga amorfa obtida tinha composição química $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$, a qual é ligeiramente diferente da composição de partida. A diferença pode ser atribuída ao material que fica aderido às superfícies das esferas e do *container* que são utilizados durante a moagem.

3.2 Difração de Raios-X

Com o objetivo de obter espectros de difração de raios-x com melhor qualidade, novas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Campinas - SP), já que a fonte de luz síncrotron proporciona um alto fluxo de fótons, ocorrendo então uma melhora significativa na razão sinal/ruído. As medidas de difração de raios-x apresentadas neste trabalho foram obtidas nas linhas de luz XRD1 e XPD. A figura 3.1 apresenta de forma esquemática o arranjo experimental destas linhas de luz.

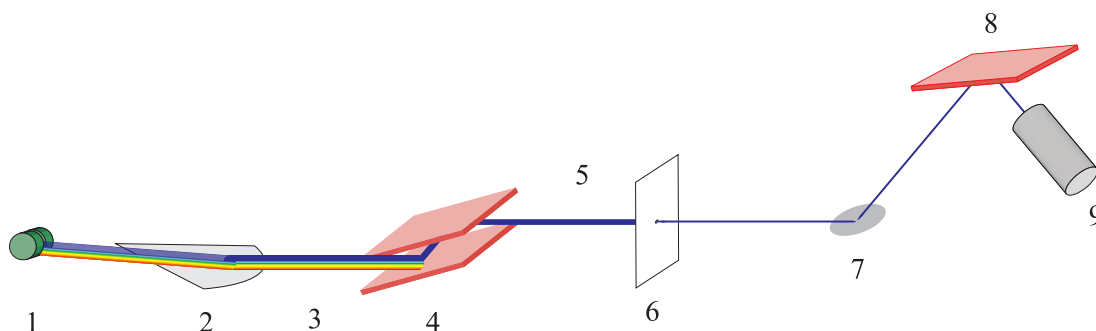


Figura 3.1: Arranjo experimental para as linhas de difração de raios-x do LNLS. 1) Dipolo (fonte) 2) Espelho 3) Radiação policromática; 4) monocromador; 5) radiação monocromática; 6) fenda; 7) amostra; 8) analisador; 9) detector.

Estas linhas são compostas pelos seguintes itens:

dipolo: fonte de radiação policromática para as linhas de luz do LNLS. A radiação é gerada devido à deflexão dos elétrons presentes no anel de armazenamento, quando estes atravessam os dipolos.

espelho curvo: localizado logo após o dipolo, este espelho permite a focalização vertical e a colimação do feixe de raios-x proveniente do dipolo.

monocromador: sua função é selecionar, através de duas reflexões de Bragg consecutivas, um comprimento de onda λ específico dentre aqueles que formam a radiação policromática proveniente do dipolo. É composto de dois monocristais de silício paralelos crescidos na orientação do plano atômico (111). Uma vez que a distância d entre estes planos dos monocristais é bem conhecida, o comprimento de onda λ da radiação que passa pelo monocromador pode ser escolhido ajustando-se o ângulo de incidência θ do feixe no primeiro monocristal de forma a satisfazer a equação 2.4. O segundo monocristal pode ser ligeiramente retirado da condição de paralelismo para diminuir consideravelmente a contaminação por harmônicos de ordem maior que $n = 1$.

fendas: têm como função restringir o feixe de radiação para que sua iluminação atinja apenas uma certa área de interesse, além de eliminar feixes espúrios provenientes de espalhamentos e de reflexões indesejadas.

porta-amostras: estas linhas permitem que a amostra possa ser medida em diferentes ambientes, como em vácuo ou em câmaras de temperatura e de pressão. É muito importante que as medidas de difração em materiais amorfos sejam feitas em vácuo, pois a intensidade do feixe espalhado pelo ar, em certos casos, é comparável à intensidade do feixe difratado pela amostra, o que gera erros no cálculo do fator de estrutura (que será visto na seção 4.2). Para materiais cristalinos, onde o tratamento dos dados é feito de maneira diferente (seção 4.1.2), o espalhamento do ar geralmente não introduz gran-

des dificuldades para a caracterização estrutural, mas pode dificultar a visualização de linhas de difração localizadas em baixos ângulos.

analisador: sua função é seleccionar o comprimento de onda da radiação espalhada para que só chegue ao detector radiação com comprimento de onda λ . Isto elimina, ou reduz sensivelmente, contaminações do sinal detectado por espalhamento múltiplo e espalhamento do ar. Além disso, são utilizados na difração de alta resolução, onde é desejada a melhor definição possível entre dois picos de Bragg sobrepostos. Para as medidas realizadas nas duas linhas de luz foi utilizado um monocristal de germânio crescido na orientação do plano (111). Seu modo de atuação é semelhante ao do monocromador.

detector: detecta o sinal proveniente do analisador. É formado, basicamente, por um cintilador e por uma câmara de ionização fotomultiplicadora.

Para as medidas da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ à temperatura ambiente usamos a linha de luz D12A-XRD1 (proposta número XRD1 1419/02). A energia do feixe incidente foi de 7609 eV ($\lambda = 1,6293 \text{ \AA}$), enquanto a energia do anel é fixa em 1,37 GeV e a corrente no anel de armazenamento durante as medidas foi, em média, de 150 mA. Para as medidas da cristalização da liga em função da temperatura utilizamos a linha de luz D10B-XPD (proposta número 2839/04). Nesse caso, a energia do feixe incidente foi de 9500 eV ($\lambda = 1,30509 \text{ \AA}$), enquanto a corrente média do anel durante as medidas foi de 200 mA. Os padrões foram medidos na temperatura ambiente e também para $T = 350^\circ\text{C}$, 412°C , 430°C , 450°C e 515°C . Os padrões não puderam ser medidos diretamente com a amostra nas temperaturas de 430°C , 450°C e 515°C uma vez que, devido à relaxação estrutural sofrida pelo material, a amostra apresentava uma curvatura em sua superfície, o que impossibilitava a extração do padrão de difração. Assim, em cada uma destas temperaturas a amostra foi tratada termicamente durante aproximadamente meia hora. Em seguida, ela foi resfriada até a temperatura ambiente para a correção de sua superfície, o que permitiu que o padrão de raios-x fosse extraído. Para as temperaturas de 350°C e 412°C , a superfície da amostra não apresentou esta curvatura, o

que possibilitou a medida do padrão de difração mesmo com o forno ligado. Todas as medidas foram realizadas em vácuo.

3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

Para realizar as medidas DSC e efetivar a análise da estabilidade térmica da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ foi utilizando o equipamento DSC 2010, produzido pela TA Instruments. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. A primeira medida, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, foi realizada entre 25°C e 600°C , e mostrou que a temperatura de cristalização do material estudado estava em torno de 400°C . Uma vez que a amostra começa seu processo de cristalização a partir dessa temperatura, novas medidas com diferentes taxas de aquecimento ($2,5$, 5 , 20 e $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$) foram realizadas entre 350°C e 600°C visando determinar a energia de ativação desse processo.

Após apresentar os procedimentos experimentais usados na investigação da liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$, discutimos os fundamentos teóricos necessários à análise dos dados obtidos.

Capítulo 4

Fundamentos Teóricos

Nesse capítulo apresentamos alguns fundamentos teóricos necessários à compreensão dos fenômenos envolvidos na difração de raios-x, no tratamento de dados obtidos durante uma experiência de difração e também discutimos o método de Monte Carlo reverso.

4.1 Difração de Raios-X em Materiais Cristalinos

Antes de iniciar o estudo de difração de raios-x em materiais amorfos, é útil compreender alguns aspectos sobre a difração de raios-x em estruturas cristalinas. É importante lembrar que, apesar de o tratamento de dados ser feito de maneira diferente, os processos físicos envolvidos durante a aquisição de dados de difração de raios-x para esses dois tipos de materiais são os mesmos. Isto quer dizer que, em ambos os casos, o sinal adquirido por meio de uma experiência de raios-x é proporcional à intensidade da onda que chega ao detector, sendo que essa intensidade depende, essencialmente, de interferências construtivas e destrutivas entre as ondas difratadas pela amostra.

Como vimos na seção 2.2, a posição dos picos de difração em um material cristalino obedece a lei de Bragg dada pela equação 2.4. Porém, esta lei é definida para cristais infinitos com estrutura perfeita (sem defeitos). Para os cristais reais (finitos e com imperfeições de

rede), ângulos ligeiramente diferentes daqueles que satisfazem a lei de Bragg possuem intensidade não-nula. Na verdade, muitas informações estruturais do material estão contidas no perfil dos picos que se apresentam no difratograma, e não somente nas posições dos mesmos. A largura de um pico, medida a meia altura, por exemplo, está relacionada com os parâmetros microestruturais, como o tamanho de cristalito e as distorções da rede [25, 26, 38–40, 52–55]. Portanto, a análise do espectro de raios-x de materiais cristalinos não está restrita apenas ao conhecimento da geometria da célula unitária, descrita pelos parâmetros de rede a , b e c e pelos ângulos α , β e γ . O estudo do espectro também nos fornece informações sobre os tipos de átomos presentes no material e suas posições dentro da célula, além de nos dar uma estimativa do tamanho médio de cristalito, tensões residuais, orientações preferenciais, quantidade relativa de fases, etc.

Para continuarmos com nosso desenvolvimento, é importante definir o vetor \vec{K} , o qual representa a variação sofrida pelo vetor de onda \vec{k} da radiação incidente que, ao ser difratada, passa a se propagar na direção descrita pelo vetor de onda \vec{k}' . A figura 4.1 mostra estas grandezas para uma dada condição de difração.

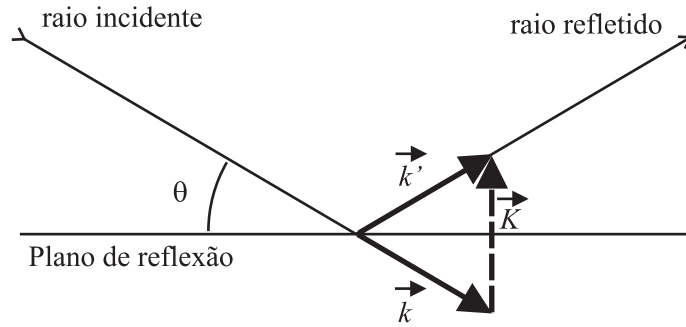


Figura 4.1: Definição do vetor de espalhamento \vec{K} .

Pode-se demonstrar facilmente que $|\vec{K}|$ está relacionado com o ângulo θ de incidência e com o comprimento de onda λ da radiação incidente através de

$$K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (4.1)$$

Sendo assim, existe uma relação simples entre K e θ . É mais comum estudar materiais cristalinos em termos da grandeza θ do que em função de K . No caso de materiais amorfos, o contrário ocorre. Aqui, procuraremos utilizar sempre as funções com dependência em K ao invés de em θ .

A principal grandeza que surge durante um tratamento de dados obtidos através de uma difração de raios-x é o *fator de estrutura* \mathcal{F} . Esta função carrega informações sobre a geometria da célula unitária, além da composição química e posição dos átomos no interior desta [38, 39, 52, 53]. Matematicamente, o fator de estrutura \mathcal{F} é definido por

$$\mathcal{F}(\vec{K}) = \sum_{n=1}^N f_n(K) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \quad (4.2)$$

onde a soma é feita sobre os N átomos da célula unitária, situados nas posições \vec{r}_n , e $f_n(K)$ é o *fator de espalhamento atômico* do átomo n , que está relacionado com a eficiência com que cada tipo de átomo espalha raios-x. Geralmente, o fator de estrutura é uma grandeza complexa, estando relacionado tanto com a amplitude quanto com a fase da onda resultante espalhada. Entretanto, como a intensidade espalhada é proporcional ao quadrado da amplitude da onda, a quantidade de grande importância é o módulo quadrado do fator de estrutura ($|\mathcal{F}|^2$), que é real. Veja que este valor depende claramente do fator de espalhamento atômico $f_n(K)$. Considerando que as posições dos átomos numa célula unitária sejam dadas em termos das coordenadas fracionárias $(u_n; v_n; w_n)$ relativas aos vetores primitivos \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} e que, para uma reflexão descrita pela lei de Bragg os valores de \vec{K} devem ser dados em termos de

$$\vec{K} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (4.3)$$

onde os inteiros h , k e l são os índices de Müller e os vetores \vec{A} , \vec{B} e \vec{C} são os vetores da rede recíproca, devemos ter, para um dado conjunto (h, k, l) ,

$$\mathcal{F}_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n(K) e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (4.4)$$

A representação do fator de estrutura \mathcal{F} de um material cristalino em função dos índices de Müller das reflexões de Bragg é freqüentemente utilizada quando se quer calcular numericamente o espectro de difração de um material cristalino como, por exemplo, numa simulação pelo método de Rietveld, como será visto na seção 4.1.2.

4.1.1 Fator de Espalhamento Atômico

O fator de espalhamento atômico é de crucial importância tanto no estudo de materiais cristalinos quanto no de amorfos. Ele descreve a eficiência de espalhamento de um átomo em uma dada direção, e é definido como a razão entre a amplitude da onda espalhada por um átomo e a amplitude da onda que um elétron livre emitiria nas mesmas condições, de acordo com a teoria clássica [38–40, 52]. De outra forma, ele também pode ser expresso como [40, 52, 53]

$$f_n(K) = -\frac{1}{e} \int \varrho_n(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_e} dV \quad (4.5)$$

onde $\varrho(\vec{r})$ indica a densidade eletrônica dentro do átomo, e \vec{r}_e representa a posição dos elétrons dentro do átomo.

Quando o espalhamento ocorre na mesma direção e sentido de propagação da onda incidente ($\theta = 0$), o “poder espalhador” do átomo é igual ao número de elétrons presentes nele pois as ondas espalhadas pelos elétrons estão todas em fase. À medida que o ângulo θ aumenta (e conseqüentemente 2θ , ver figura 4.2), as ondas espalhadas por diferentes elétrons apresentam uma defasagem cada vez maior por causa das diferenças de percurso dessas ondas dentro do átomo, fazendo com que $f(K)$ diminua. O fator f depende também do comprimento de onda da radiação incidente, pois a mesma diferença de percurso para dois raios com

diferentes comprimentos de onda provoca uma diferença de fase relativa maior para o raio com menor comprimento de onda (de forma semelhante à descrita pela equação 2.2). Além disso, o poder dispersivo de um átomo sofre uma variação muito grande quando a energia da radiação incidente é próxima à energia de uma de suas bordas de absorção. Esta mudança no poder dispersivo é chamada de *dispersão anômala*. Fisicamente, esse fenômeno é o resultado de um efeito ressonante que ocorre nas oscilações dos elétrons de uma dada camada quando a frequência da radiação que forma o feixe incidente é próxima à frequência correspondente à energia de ejeção dos elétrons dessa camada. Por causa disso, o fator de espalhamento atômico é geralmente escrito como

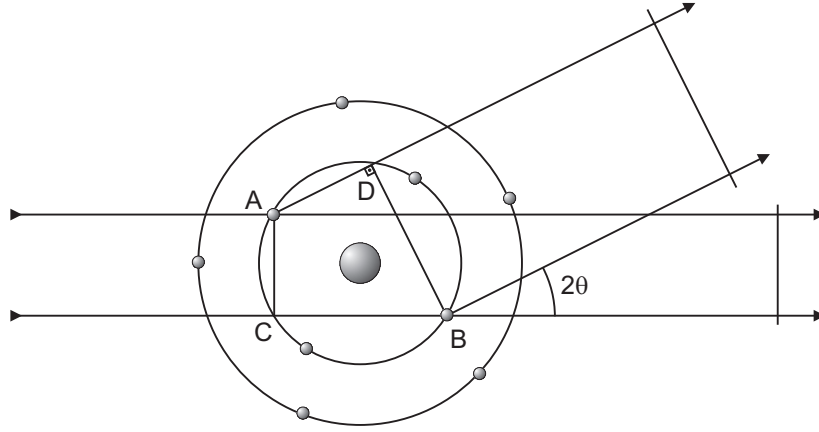


Figura 4.2: Espalhamento de raios-x por um átomo. À medida que 2θ aumenta, a diferença entre os percursos \overline{AD} e \overline{CB} torna-se maior, e a diferença de fase entre estas ondas aumenta.

$$f(K; E) = f_0(K) + f'(K, E) + i f''(K, E) \quad (4.6)$$

onde f' e f'' , que são ligados ao efeito ressonante, são fortemente dependentes da energia E da radiação incidente. Dessa maneira, o fenômeno da dispersão anômala pode ser muito útil quando se quer resolver uma estrutura composta por elementos que sejam semelhantes do ponto de vista da difração de raios-x, pois medidas feitas em energias próximas às energias das bordas de absorção desses elementos serão diferentes de medidas feitas em energias longe das

energias das bordas. Essa característica faz das fontes de radiação síncrotron uma poderosa ferramenta para a caracterização destes tipos de estrutura, pois o valor da energia da radiação incidente pode ser sintonizada numa energia próxima à borda de absorção de um dos átomos do material.

Os fatores $f_0(K)$ estão relacionados ao espalhamento clássico de Thomson e são tabelados, para cada átomo neutro ou ionizado, em função de $\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{K}{4\pi}$ [56]. Eles são calculados através da expressão

$$f_0(K) = \sum_{m=1}^4 a_m e^{-b_m (\frac{K}{4\pi})^2} + c \quad (4.7)$$

onde a_m , b_m e c são coeficientes numéricos calculados a partir de funções de onda de Hartree-Fock [56]. f' e f'' têm seus valores tabelados em função da energia E , e podem ser encontrados, por exemplo, na referência [57].

O poder dispersivo dos átomos também é afetado por efeitos relacionados a deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio, causados principalmente pela temperatura. Essa fato pode ser expresso por [38]

$$f_D(K; E) = f(K; E) \exp \left[-B \left(\frac{K}{4\pi} \right)^2 \right] \quad (4.8)$$

onde $f_D(K; E)$ é o fator de espalhamento atômico corrigido, $f(K; E)$ é dado pela equação 4.6 e B é o parâmetro relativo a este deslocamento. Este fator é extremamente importante quando o objetivo é calcular o difratograma com base nas informações sobre o cristal estudado, como o que ocorre quando ajustamos o difratograma experimental através do método de Rietveld.

4.1.2 O Método de Rietveld

O perfil de um difratograma está relacionado com a estrutura do material sendo investigado por difração de raios-x (ou nêutrons). Assim, a análise deste perfil é crucial para

obtermos informações sobre a estrutura do material. Tal análise pode ser feita pelo método de Rietveld, o qual permite realizar indexação de estruturas cristalinas e refinamento de células unitárias, além de dar uma estimativa dos tamanhos médios de cristalito, tensões residuais da rede, análise quantitativa de fases e determinação de orientações preferenciais. O método consiste em refinar a estrutura cristalina que se deseja estudar, de forma a fazer com que um difratograma *teórico*, calculado com base nessa estrutura, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental. O perfil do difratograma calculado é, portanto, ajustado ao obtido experimentalmente através do refinamento de alguns parâmetros, efetuando-se um procedimento iterativo. À medida que as interações ocorrem, os parâmetros são refinados de tal forma a minimizar uma função de convergência Υ_I dada por

$$\Upsilon_I = \sum_i^M w_i (I_i^e - I_i^c)^2 \quad (4.9)$$

A convergência é atingida quando esta função é minimizada para o conjunto de parâmetros utilizados no refinamento. Na equação 4.9, I_i^e é a intensidade medida referente ao i -ésimo ponto experimental, I_i^c é intensidade calculada para esse ponto e w_i é um fator de ponderação dado por

$$w_i = \frac{1}{I_i^e}$$

e a soma estende-se por M pontos experimentais. A intensidade calculada I_i^c representa a superposição dos picos de uma ou mais fases que contribuem para a intensidade I_i^e do i -ésimo ponto. Esta intensidade é obtida através da equação [25, 26, 55]

$$I_i^c = \varphi_i \sum_m \left\{ \zeta_m \sum_K \mathcal{M}_{mK} \mathcal{L}_{mK} |\mathcal{F}_{mK}|^2 \vartheta_{mKi} \mathcal{A}_{mKi} \mathcal{P}_{mK} \right\} + I_i^B \quad (4.10)$$

Cada propriedade estrutural do material estudado analisada pelo método de Rietveld está representada por um dos termos da equação 4.10. Nesta equação, as somas são referentes

às reflexões dos planos (hkl) (representadas pelo índice K), e às fases presentes na amostra em estudo (representadas pelo índice m). φ_i representa a rugosidade superficial da amostra, ζ_m é o fator de escala referente à fase m , \mathcal{M}_{mK} é a multiplicidade da reflexão K da m -ésima fase, \mathcal{L}_{mK} é o fator de polarização de Lorentz para a fase m , \mathcal{F}_{mK} é o fator de estrutura, $\vartheta_{mKi} = \vartheta_{mK}(2\theta_i - 2\theta_{mK})$ é o valor da função de perfil de pico (normalmente representada por uma função do tipo pseudo-Voigt), \mathcal{A}_{mKi} é o valor da função de assimetria de pico, \mathcal{P}_{mK} representa a correção relacionada com uma possível orientação preferencial e I_i^B representa o valor do *background*. Cada um desses termos possui vários parâmetros que podem ser refinados durante o ajuste. A equação que descreve cada termo, assim como a interpretação dos parâmetros utilizados no refinamento, pode ser encontrada em [55], enquanto uma descrição mais completa e detalhada é feita nas referências [25, 26].

Uma vez que este método é utilizado para o refinamento de estruturas cristalinas, é necessário algum conhecimento prévio sobre o material a ser estudado, pois I_i^c não pode ser calculado sem o conhecimento de dados como a geometria das células unitárias (e das posições atômicas dentro delas) das fases presentes na amostra, os quais são necessários para o cálculo de \mathcal{F}_{hkl} (ver equação 4.4). Esses dados podem ser encontrados na literatura ou em bancos de dados como o JCPDS [1], o TAPP [58] e o ICSD [59], além de tabelas cristalográficas. Além disso, é útil, para o pesquisador, ter algum conhecimento sobre cristalografia para efetivar o refinamento.

É importante destacar que o método de Rietveld *não* é um programa. Os programas são utilizados para realizar os cálculos requeridos pelo método. Para o refinamento das estruturas cristalinas apresentadas nesta dissertação foi utilizado o programa DBWS9807 (SIZE-2k).

Após descrever a fundamentação teórica relacionada à difração em materiais cristalinos, passamos ao estudo de materiais amorfos.

4.2 Difração de Raios-X em Materiais Amorfos

Uma vez que não possui ordem de longo alcance, a estrutura de materiais amorfos não pode ser descrita de maneira tão completa quanto a de materiais cristalinos. Não há como descrevê-la em termos da posição exata de seus átomos, pois não há célula unitária nem simetrias de translação, que são as características básicas de materiais cristalinos. A sua descrição é feita através de funções de distribuição e as grandezas estruturais relevantes, como distâncias interatômicas e números de coordenação, são valores obtidos efetuando-se uma média configuracional sobre todo o material. A figura 4.3 apresenta uma comparação entre as distribuições em frequência percentual dos números médios de coordenação para um material cristalino e um amorfo.

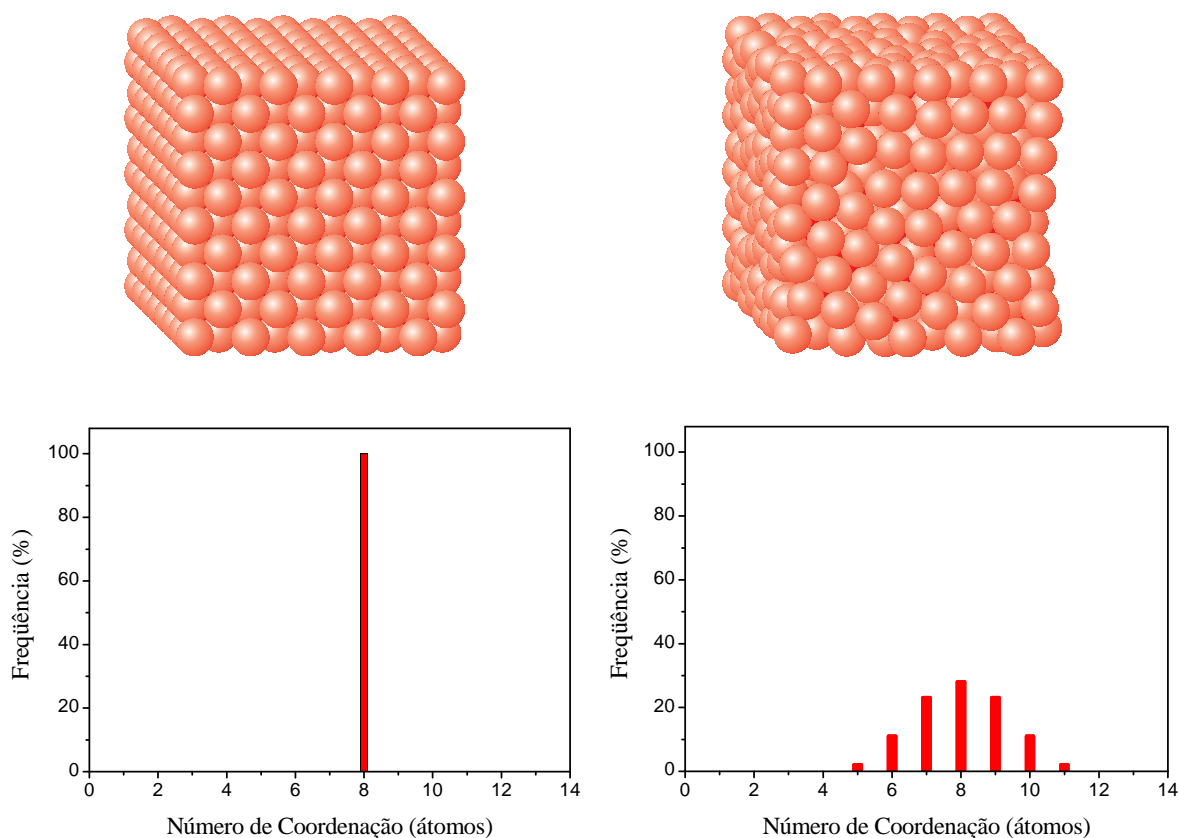


Figura 4.3: Comparação entre as estruturas de materiais cristalinos (à esquerda) e amorfos (à direita) e respectivos histogramas de distribuição dos números de coordenação para átomos primeiros-vizinhos.

Vamos definir as funções de distribuição de pares parciais $G_{ij}(\vec{r})$ como sendo a probabilidade de encontrar um átomo do tipo j a uma distância \vec{r} de um átomo do tipo i . Matematicamente, essas funções são calculadas através de

$$G_{ij}(\vec{r}) = \frac{\rho_{ij}(\vec{r})}{c_j \rho_0} \quad (4.11)$$

onde $\rho_{ij}(\vec{r})$ é o número de átomos do tipo j , por unidade de volume, que estão a uma distância \vec{r} de um átomo do tipo i , promediado sobre todos os átomos do tipo i do material. ρ_0 é a densidade numérica da amostra (em átomos/Å³) e c_j é a concentração dos átomos do tipo j . As funções $G_{ij}(\vec{r})$ contêm informações sobre a quantidade de átomos presentes nas camadas de coordenação (essa informação está relacionada com a área dos picos das $G_{ij}(\vec{r})$) e sobre a distribuição de distâncias entre pares de átomos vizinhos (relacionada com a posição destes picos). A figura abaixo mostra uma função $G_{ij}(\vec{r})$ esquemática.

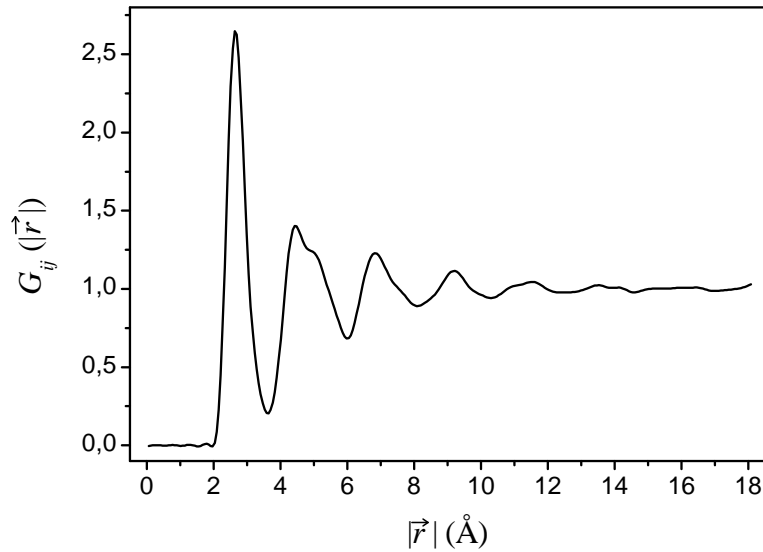


Figura 4.4: Função $G_{ij}(\vec{r})$ esquemática.

Pela definição das funções $G_{ij}(\vec{r})$, vemos que as distâncias interatômicas médias entre os átomos i e j são dadas pelas posições dos picos nestas funções. Além disso, dado um átomo i , o número médio de átomos do tipo j situados no intervalo $[r_{\min}, r_{\max}]$ é dado por

$$n_{ij}(r_{\text{mín}}, r_{\text{máx}}) = \int_{V'} \rho_{ij}(\vec{r}') dV' \quad (4.12)$$

Num material amorfo, espera-se que as funções $\rho_{ij}(\vec{r})$ possuam simetria esférica, não apresentando dependência angular. Assim, usando coordenadas esféricas, a equação 4.12 pode ser escrita como

$$n_{ij}(r_{\text{mín}}, r_{\text{máx}}) = \int_{r_{\text{mín}}}^{r_{\text{máx}}} c_j \rho_0 G_{ij}(r') 4\pi r'^2 dr' \quad (4.13)$$

onde foi utilizada também a equação 4.11. O integrando na equação 4.13 é chamado de função de distribuição radial parcial $\text{FDR}_{ij}(r)$, ou seja

$$\text{FDR}_{ij}(r) = 4\pi c_j \rho_0 r^2 G_{ij}(r) \quad (4.14)$$

Se $r_{\text{mín}}$ e $r_{\text{máx}}$ definirem os limites inferior e superior de uma camada de coordenação, o resultado da equação 4.13 será o número de coordenação desta camada.

As funções $G_{ij}(r)$ e $\text{FDR}_{ij}(r)$ descrevem o material no espaço real. Entretanto, não é possível obter dados estruturais diretamente nesse espaço. Num experimento de difração de raios-x, por exemplo, os dados obtidos estão relacionados com o espaço recíproco. Portanto, é preciso relacionar os dados experimentais, que estão no espaço recíproco, com as funções $G_{ij}(r)$, que estão no espaço real. Isto é feito por meio de uma transformada de Fourier. Assim, vamos definir funções, chamadas de fatores de estrutura parciais $\mathcal{S}_{ij}(K)$ ¹, através de

$$K[\mathcal{S}_{ij}(K) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty r[G_{ij}(r) - 1] \sin(Kr) dr \quad (4.15)$$

As funções $\mathcal{S}_{ij}(K)$ descrevem a estrutura do material no espaço recíproco do mesmo

¹Representaremos os fatores de estrutura dos materiais amorfos por \mathcal{S} para que não haja confusão com o fator de estrutura para materiais cristalinos, representados por \mathcal{F} .

modo que as funções $G_{ij}(r)$ descrevem sua estrutura no espaço real, porém com a vantagem de que o fator de estrutura total $\mathcal{S}(K)$ do material, o qual é obtido através dos dados experimentais, é uma combinação linear dos fatores de estrutura parciais [60], ou seja,

$$\mathcal{S}(K) = \sum_{ij} (2 - \delta_{ij}) W_{ij}(K) \mathcal{S}_{ij}(K) \quad (4.16)$$

onde

$$W_{ij}(K) = \frac{c_i c_j f_i(K) f_j(K)}{\langle f(K) \rangle^2} \quad (4.17)$$

Nessa expressão, $f_i(K)$ é o fator de dispersão atômico (equação 4.6), c_i é a concentração de átomos do tipo i e

$$\langle f(K) \rangle^2 = \left[\sum_i c_i f_i(K) \right]^2 \quad (4.18)$$

O fator de estrutura total $\mathcal{S}(K)$ é calculado através de [61, 62, 63]

$$\mathcal{S}(K) = \frac{I_e^{\text{atm}}(K) - \langle f^2(K) \rangle}{\langle f(K) \rangle^2} + 1 \quad (4.19)$$

onde

$$\langle f^2(K) \rangle = \sum_i c_i f_i^2(K) \quad (4.20)$$

e $I_e^{\text{atm}}(K)$ é a intensidade espalhada por átomo (ou molécula). Essa grandeza é obtida do seguinte modo: primeiramente, é realizada uma medida de difração para se obter a intensidade espalhada $I_{\text{exp}}(K)$. Na sequência, é preciso corrigir essa medida com relação a alguns fatores experimentais, como efeitos de polarização e absorção, através de

$$I_{\text{exp}}^{\text{cor}}(K) = \mathcal{P}\mathcal{A}I_{\text{exp}}(K) \quad (4.21)$$

onde \mathcal{P} e \mathcal{A} são as correções devidas à polarização do feixe incidente e à absorção da amostra, respectivamente [61–63], e $I_{\text{exp}}^{\text{cor}}(K)$ é a intensidade espalhada corrigida. $I_{\text{exp}}^{\text{cor}}(K)$ representa a intensidade espalhada por toda a amostra, o que inclui tanto a intensidade espalhada elasticamente $I_e(K)$ (que é a grandeza que estamos interessados) como a intensidade espalhada inelasticamente por efeito Compton $I_{\text{cpt}}(K)$, além da intensidade devida ao espalhamento múltiplo $I_{\text{me}}(K)$. Como o termos de espalhamento inelástico pode ser determinado analiticamente em termos atômicos [64], é preciso colocar os outros fatores também em termos atômicos, de modo que temos

$$I_{\text{exp}}^{\text{atm}}(K) = I_e^{\text{atm}}(K) + I_{\text{cpt}}(K) + I_{\text{me}}^{\text{atm}}(K) \quad (4.22)$$

onde $I_{\text{exp}}^{\text{atm}}(K)$ é obtido através de um processo de normalização [61–63], que consiste em escrever a intensidade espalhada corrigida como se estivesse sendo espalhada por um único átomo (no nosso caso, esse “átomo” seria composto de 46% de níquel e 54% de titânio). As intensidades $I_{\text{exp}}^{\text{cor}}(K)$ e $I_{\text{exp}}^{\text{atm}}(K)$ estão relacionadas através de

$$I_{\text{exp}}^{\text{atm}}(K) = \beta I_{\text{exp}}^{\text{cor}}(K) \quad (4.23)$$

e β é o fator de normalização descrito nas referências [61–63], que nada mais é do que a razão entre a intensidade espalhada por um átomo (integrada sobre todo K) e a intensidade espalhada corrigida (também integrada sobre todo K). Reescrevendo a equação 4.22 como

$$I_e^{\text{atm}}(K) = \beta I_{\text{exp}}^{\text{cor}}(K) - I_{\text{cpt}}(K) - I_{\text{me}}^{\text{atm}}(K) \quad (4.24)$$

temos a intensidade espalhada elasticamente por átomo. No nosso caso, devido ao arranjo

experimental utilizado, podemos considerar $I_{\text{me}}^{\text{atm}}(K) = 0$. O espalhamento Compton, como dito anteriormente, é calculado seguindo a referência [64]. Por fim, o fator de estrutura total $\mathcal{S}(K)$, que é a grandeza fundamental para a obtenção dos dados estruturais do material, é escrito em função da intensidade espalhada por átomo $I_e^{\text{atm}}(K)$ através da equação 4.19, que é

$$\mathcal{S}(K) = \frac{I_e^{\text{atm}}(K) - \langle f^2(K) \rangle}{\langle f(K) \rangle^2} + 1$$

Vamos agora discutir o método de simulação estrutural de Monte Carlo reverso, o qual utiliza dados experimentais (como o fator de estrutura total $\mathcal{S}(K)$) para efetuar as simulações.

4.3 Método de Monte Carlo Reverso

O método de Monte Carlo reverso (MCR) [18–23] é uma técnica de simulação e modelagem estrutural que utiliza diretamente os dados experimentais relacionados ao material. Isto faz com que este método seja bastante confiável para a obtenção de dados estruturais, já que a configuração final resultante das múltiplas iterações é consistente quantitativamente com o fator de estrutura total experimental.

Para a realização de uma simulação é necessário, inicialmente, o conhecimento da composição química e da densidade ρ_0 da liga amorfa que será modelada. Em seguida, define-se o número de átomos que será utilizado na simulação, de acordo com a composição química do material estudado. O número de átomos e a densidade da liga definem o volume da região do espaço de configuração onde será efetuada a simulação. Geralmente, esta região é um cubo de lado L . A posição inicial dos átomos no interior desta cela é escolhida aleatoriamente de forma a definir uma configuração inicial aleatória, como mostra a figura 4.5.

A partir da posição de cada átomo é possível calcular as funções de distribuição de pares parciais $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$ através de

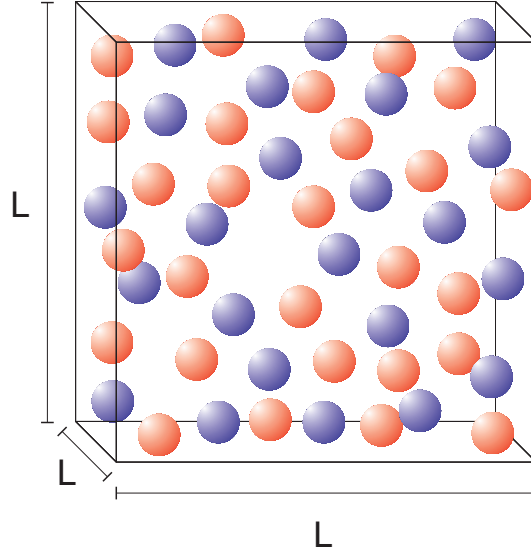


Figura 4.5: Exemplo de configuração para a simulação por Monte Carlo reverso.

$$G_{ij}^{\text{MCR}}(r) = \frac{n_{ij}^{\text{MCR}}(r)}{4\pi\rho_0 r^2 \Delta r} \quad (4.25)$$

onde $n_{ij}^{\text{MCR}}(r)$ é o número de átomos do tipo j situados entre as distâncias r e $r + \Delta r$ de um átomo do tipo i , promediado sobre todos os átomos do tipo i presentes no cubo. É importante notar que geralmente utiliza-se condições periódicas de contorno durante a simulação. Os fatores $\mathcal{S}_{ij}^{\text{MCR}}(K)$ são calculados através da equação 4.15. Fornecendo os coeficientes $W_{ij}(K)$ dados pela equação 4.17 como dados de entrada, o fator de estrutura total $\mathcal{S}^{\text{MCR}}(K)$ é calculado através da equação 4.16 e é comparado com o fator de estrutura total $\mathcal{S}(K)$ experimental mediante a equação

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \frac{(\mathcal{S}^{\text{MCR}}(K_i) - \mathcal{S}(K_i))^2}{\sigma^2} \quad (4.26)$$

onde M é o número de pontos experimentais. Com isso, obtemos um valor inicial para χ^2 (que chamaremos de χ_0^2). Então, um átomo da cela é escolhido aleatoriamente e sua posição \vec{r}_0 é alterada também de forma aleatória para uma nova posição \vec{r}_n (veja a figura 4.6) de modo que $|\vec{r}_n - \vec{r}_0| \leq \delta r$, onde δr é um parâmetro definido como dado de entrada na simulação

conforme discutiremos abaixo. Calculam-se, então, os novos valores das funções $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$, $\mathcal{S}_{ij}^{\text{MCR}}(K)$ e $\mathcal{S}^{\text{MCR}}(K)$, e um novo valor para χ^2 (que chamaremos de χ_n^2) é obtido através da equação 4.26. Se o movimento do átomo escolhido diminui χ^2 , ele é sempre aceito. Se o movimento aumenta χ^2 , ele é aceito com probabilidade

$$p = \exp\left(-\frac{\chi_n^2 - \chi_0^2}{2}\right) = \exp\left\{-\frac{\sum_{i=1}^M [\mathcal{S}_n^{\text{MCR}}(K_i) - \mathcal{S}(K_i)]^2 - \sum_{j=1}^M [\mathcal{S}_0^{\text{MCR}}(K_j) - \mathcal{S}(K_j)]^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad (4.27)$$

caso contrário ele é rejeitado. No caso do movimento ser aceito, a posição \vec{r}_n torna-se \vec{r}_0 , χ_n^2 passa ser χ_0^2 e um novo cálculo é iniciado.

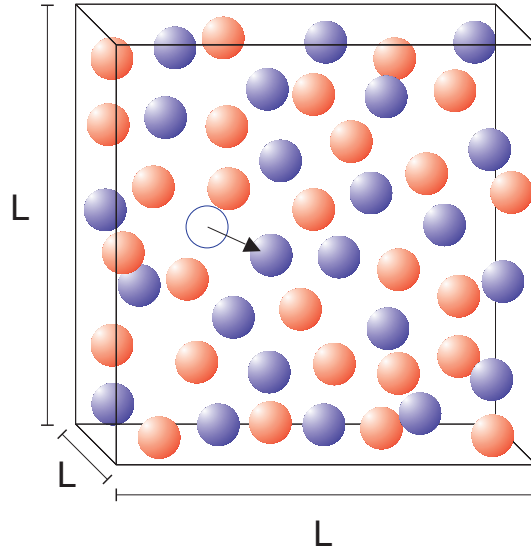


Figura 4.6: Alteração da configuração inicial pelo método de Monte Carlo reverso.

À medida que este processo é repetido, o valor de χ^2 tende a diminuir até alcançar um valor de equilíbrio χ_{eq}^2 . Se este valor χ_{eq}^2 for razoável de acordo com os dados da simulação, o fator de estrutura total referente à configuração atômica tridimensional da cela será consistente com o fator de estrutura obtido dos dados experimentais (dentro do erro experimental), e dados estruturais como números de coordenação e distâncias interatômicas poderão ser determinados, uma vez que as coordenadas atômicas serão conhecidas. Deve-se, porém, en-

tender que a configuração final da cela não é única, mas sim um modelo que é consistente com os dados experimentais e quaisquer vínculos adicionais colocados como dados de entrada (como a densidade, por exemplo). Outros métodos que produzem resultados consistentes com os dados experimentais são equivalentemente válidos, e não há como saber qual deles é o “mais correto”, na ausência de informações adicionais. Pode-se utilizar ainda o método de Monte Carlo reverso para “testar” configurações, ou seja, impor vínculos nos dados de entrada (como números de coordenação fixos) para ver se o resultado obtido é condizente com os dados experimentais.

Para efetuar uma simulação, alguns parâmetros de entrada precisam ser definidos. Estes parâmetros são:

N_i : número de átomos do tipo i .

N : número total de átomos da célula. Geralmente este número está entre 10^3 e 10^4 .

ρ_0 : densidade da liga (em átomos/ \AA^3).

δr_i : representa o módulo do maior deslocamento possível para átomos do tipo i . Em geral, situa-se entre 0,1 \AA e 0,3 \AA .

$r_{ij}^{\text{mín}}$: é a distância mínima de aproximação permitida entre dois átomos dos tipos i e j . É baseada em vínculos físicos razoáveis, que levam em consideração os raios atômicos dos elementos da liga e quaisquer informações químicas adicionais disponíveis. Quando essas distâncias são escolhidos de forma a ser muito menores que as distâncias reais, as funções $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$ geralmente contêm picos intensos na região de r pequeno. Nesse caso, deve-se aumentar os seus valores, pois estes picos são espúrios, e é errado interpretá-los como resultado da simulação. No caso de serem escolhidas distâncias com valores muito altos, as funções $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$ possuem um pico intenso que vai à zero abruptamente, ao invés de ser de forma gradual. Neste caso, é conveniente, *se o resultado da simulação for consistente fisicamente*, reduzir os valores das distâncias. Geralmente, os valores para

$r_{ij}^{\text{mín}}$ podem ser estimados considerando a posição do primeiro mínimo da transformada de Fourier da função $\mathcal{S}(K)$ obtida através de experimentos. Este procedimento é muito utilizado quando o valor de $K_{\text{máx}}$ para os dados experimentais for grande o suficiente para que as oscilações na função $\mathcal{S}(K)$ sejam pequenas ou inexistentes na região de alto K .

σ : é um parâmetro relacionado ao erro experimental, mas também pode ser utilizado como parâmetro de ajuste. Seu valor também está relacionado com o número total de átomos na simulação, ficando geralmente na faixa de 10^{-4} a 10^{-2} .

Após apresentar uma fundamentação teórica sobre os vários temas relacionados ao nosso trabalho, no próximo capítulo apresentaremos os resultados obtidos para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$, iniciando com os dados referentes às simulações por Monte Carlo reverso.

5.1 Monte Carlo Reverso

A figura 5.1 mostra o difratograma de raios-x medidos no LNLS para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

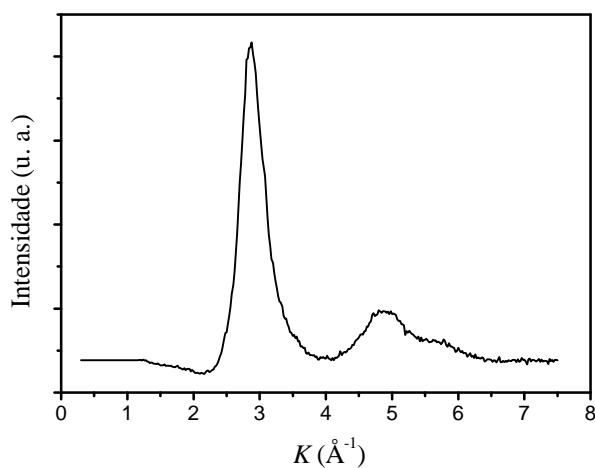


Figura 5.1: Difratograma de raios-x típico para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ medido no LNLS.

Como dito no capítulo 3, ele é característico de materiais amorfos, pois apresenta picos largos

e pouco intensos. A partir do difratograma medido, obtemos o fator de estrutura total $S(K)$ conforme o procedimento detalhado na seção 4.2. A figura 5.2 mostra $S(K)$ para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

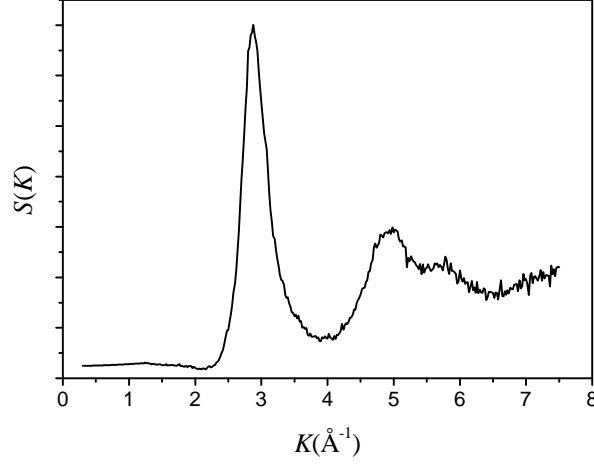


Figura 5.2: Fator de estrutura total $S(K)$ para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

Nosso objetivo agora é determinar as funções de distribuição de pares $G_{ij}(r)$ descritas na seção 4.2, pois estas funções contêm informações estruturais relevantes como as distâncias interatômicas médias e números médios de coordenação. Para tanto, o fator de estrutura total foi simulado pelo método de Monte Carlo reverso, descrito na seção 4.3. Para a realização destas simulações, é necessário o conhecimento de alguns parâmetros referentes à amostra. O primeiro parâmetro importante é a densidade do material, a qual não pode ser facilmente medida por métodos convencionais, uma vez que o material se encontra na forma de um pó bastante fino. Para determinarmos a densidade do material, optamos por fazer várias simulações com valores diferentes de densidade, mantendo todos os outros parâmetros fixos, de modo a minimizar o parâmetro χ^2 dado pela equação 4.26, e assim obter o valor de equilíbrio χ_{eq}^2 . A figura 5.3 mostra os valores de χ_{eq}^2 como função da densidade ρ_0 para a faixa $0,05900 \leq \rho_0 \leq 0,06700$ (densidade medida em átomos/ \AA^3) para 3000 átomos (1380 Ni e 1620 Ti), distâncias mínimas $r_{\text{NiNi}}^{\text{mín}} = 2,10 \text{ \AA}$, $r_{\text{NiTi}}^{\text{mín}} = 2,10 \text{ \AA}$ e $r_{\text{TiTi}}^{\text{mín}} = 2,60 \text{ \AA}$ e $\sigma = 0,008$.

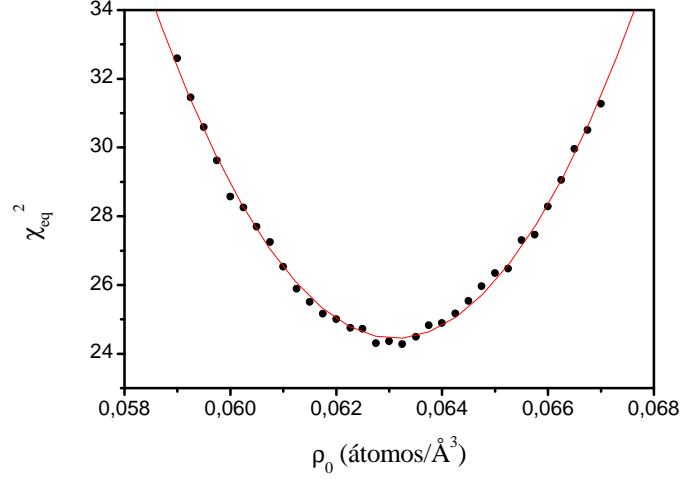


Figura 5.3: Gráfico de χ_{eq}^2 em função da densidade ρ_0 para simulações feitas considerando 3000 átomos, distâncias mínimas $r_{NiNi}^{min} = 2,10$ Å, $r_{NiTi}^{min} = 2,10$ Å e $r_{TiTi}^{min} = 2,60$ Å e $\sigma = 0,008$. A curva vermelha representa o ajuste parabólico.

Fazendo-se um ajuste parabólico do gráfico acima, obtivemos o valor $\rho_0 = 0,06300$ átomos/Å³ para o vértice da parábola. Portanto, este foi o valor de densidade considerado para a liga $Ni_{46}Ti_{54}$ em todas as simulações realizadas posteriormente.

Os próximos parâmetros relevantes são as distâncias mínimas de aproximação r_{NiNi}^{min} , r_{NiTi}^{min} e r_{TiTi}^{min} entre dois átomos de níquel, entre um átomo de níquel e um de titânio e entre dois átomos de titânio, respectivamente. Para determinar estes valores, fizemos as seguintes considerações. Os raios atômicos dos átomos de níquel e de titânio valem, respectivamente, 1,25 Å e 1,49 Å. Assim, considerando-os inicialmente como esferas rígidas impenetráveis, as distâncias mínimas entre eles deveriam corresponder à soma dos seus raios, ou seja, $r_{NiNi}^{min} = 2,50$ Å, $r_{NiTi}^{min} = 2,74$ Å e $r_{TiTi}^{min} = 2,98$ Å. Porém, sabemos que eles não se comportam como esferas rígidas e, na verdade, há uma forte interação atrativa entre os átomos de níquel e titânio, de acordo com Hausleitner e Hafner [65], podendo, inclusive, acontecer de a distância interatômica média Ni-Ti ser menor do que a Ni-Ni, como ocorreu num estudo da liga $Ni_{40}Ti_{60}$ feito por Fukunaga *et al.* [14]. Além disso, em um material amorfo as distribuições de distâncias são largas em torno de seus valores médios, ao contrário do que ocorre com os materiais cristalinos. Devido a estes fatos, definimos como distâncias

mínimas os valores $r_{\text{NiNi}}^{\text{mín}} = 2,10 \text{ \AA}$, $r_{\text{NiTi}}^{\text{mín}} = 2,10 \text{ \AA}$ e $r_{\text{TiTi}}^{\text{mín}} = 2,60 \text{ \AA}$. Outros valores para as distâncias mínimas de aproximação foram usados para simular os dados experimentais (por exemplo, foram usados $r_{\text{NiNi}}^{\text{mín}} = r_{\text{NiTi}}^{\text{mín}} = 2,00 \text{ \AA}$ e $r_{\text{TiTi}}^{\text{mín}} = 2,30 \text{ \AA}$), mas os valores para as distâncias mínimas de aproximação utilizados neste trabalho foram as que melhor apresentaram as funções $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$. Geralmente, tanto a convergência quanto o acordo entre o fator de estrutura experimental e o fator de estrutura calculado pelo método de Monte Carlo reverso são independentes da escolha das distâncias mínimas de aproximação (isto é, se forem escolhidas distâncias fisicamente razoáveis). Porém, como já mencionado na seção 4.3, é importante saber como as funções $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$ se comportam nas simulações (sem picos espúrios para valores pequenos de r , por exemplo) pois serão estas funções que nos darão as informações relevantes, como os número de coordenação e distâncias interatômicas. Valores similares para estas distâncias já foram utilizados anteriormente por Machado *et al.* [17] para a liga $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40}$.

Com o objetivo de estudar a influência do parâmetro σ , foram realizadas simulações considerando diferentes valores para esta grandeza. Conforme discutimos na seção 4.3, durante uma simulação feita usando MCR um átomo é selecionado e movido aleatoriamente de uma posição inicial \vec{r}_0 para uma nova posição \vec{r}_n . Nesse processo, as funções $G_{ij,0}^{\text{MCR}}(r)$ e $G_{ij,n}^{\text{MCR}}(r)$ são calculadas através da equação 4.25 e delas, através da equação 4.15, os fatores de estrutura parciais $S_{ij,0}^{\text{MCR}}(K)$ e $S_{ij,n}^{\text{MCR}}(K)$ são calculados, obtendo-se, conseqüentemente, os fatores de estrutura totais $S_0^{\text{MCR}}(K)$ e $S_n^{\text{MCR}}(K)$. Tendo esses fatores, o parâmetro de convergência χ^2 é calculado através da equação 4.26, e obtemos os valores χ_0^2 e χ_n^2 . Quando um átomo é movido no decorrer da simulação, a alteração nas funções $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$ que ele produz depende do número total de átomos utilizado na simulação, sendo menor quanto maior o número de átomos. Agora, observando a equação 4.27, notamos que, se o fator σ não for escolhido adequadamente (de acordo com o número de átomos da simulação), a probabilidade de uma alteração numa dada configuração ser aceita, quando este movimento aumenta o valor de χ^2 , poderá ser muito pequena (se σ for muito pequeno), e o número de movimentos aceitos

que retiram o sistema de mínimos locais será muito reduzido, o que dificultará a obtenção de uma configuração final aceitável se a configuração inicial for muito diferente da configuração “correta”. Por outro lado, se σ for muito grande, muitos movimentos no sentido de aumentar o valor de χ^2 serão aceitos, incluindo aqueles que tiram o sistema de uma configuração final aceitável. A figura 5.4 mostra uma comparação entre simulações feitas com diferentes valores para σ , mantendo-se os outros parâmetros iguais (3000 átomos, sendo 1380 átomos de Ni e 1620 átomos de Ti, $\rho_0 = 0,06300$ átomos/ \AA^3 e $r_{\text{NiNi}}^{\text{mín}} = 2,10$ \AA , $r_{\text{NiTi}}^{\text{mín}} = 2,10$ \AA e $r_{\text{TiTi}}^{\text{mín}} = 2,60$ \AA).

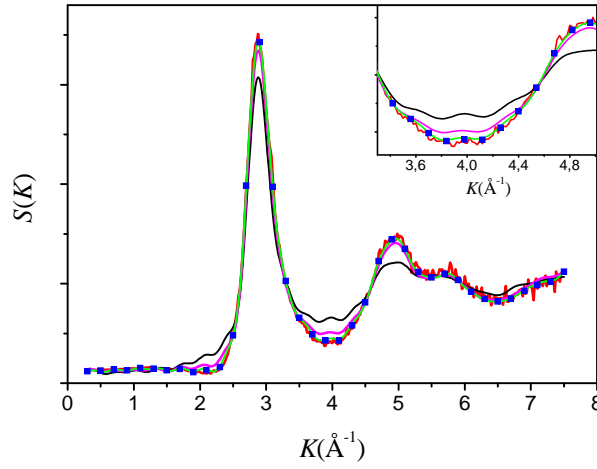


Figura 5.4: Comparação entre as simulações feitas para $\sigma = 0,05$ (linha preta), $\sigma = 0,02$ (linha magenta), $\sigma = 0,008$ (linha verde) e $\sigma = 0,005$ (quadrados azuis). Os dados experimentais estão em vermelho. Nas simulações foram considerados 3000 átomos, sendo 1380 de Ni e 1620 de Ti, $\rho_0 = 0,06300$ átomos/ \AA^3 e $r_{\text{NiNi}}^{\text{mín}} = 2,10$ \AA , $r_{\text{NiTi}}^{\text{mín}} = 2,10$ \AA e $r_{\text{TiTi}}^{\text{mín}} = 2,60$ \AA . Para facilitar a visualização das diferenças entre as curvas, uma ampliação é mostrada na figura.

Conforme podemos perceber da figura e da sua ampliação, os ajustes melhoram à medida que o valor de σ diminui, de modo que, para $\sigma = 0,008$, um bom ajuste é obtido. No entanto, ao diminuir σ ainda mais, para $\sigma = 0,005$, não há uma melhora significativa no ajuste, apesar de haver um aumento razoável no tempo de computação. Além disso, é importante frisar que, se a configuração inicial for muito diferente de uma configuração “correta”, o uso de um σ muito pequeno pode inviabilizar a obtenção de uma dessas configurações.

O último parâmetro importante estudado foi o número de átomos considerado nas simulações (N). Esse parâmetro, juntamente com a densidade, determina o volume da célula na qual são realizadas as simulações. Conseqüentemente, determina o valor máximo de r ($r_{\text{máx}}$) para o qual as funções $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$ serão calculadas. Como os fatores de estrutura parciais $S_{ij}^{\text{MCR}}(K)$ são obtidos através de uma transformada de Fourier (equação 4.15), é necessário que $r_{\text{máx}}$ seja suficientemente grande para minimizar o erro cometido nesta operação, o que implica que N não pode ser muito pequeno. Por outro lado, N não pode ser exageradamente grande, tanto por limitações de memória quanto de tempo computacional necessários para a execução de uma simulação, os quais crescem rapidamente com esse parâmetro. É importante comentar que, com o aumento de N , o parâmetro σ deve diminuir, e isto também influi no tempo de computação. A figura 5.5 mostra uma comparação entre simulações feitas considerando diferentes números de átomos.

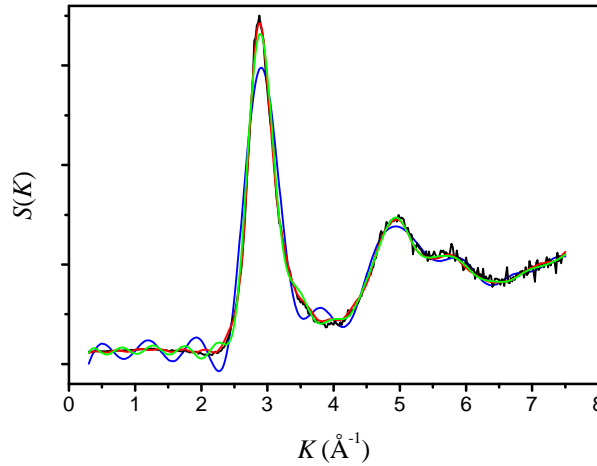


Figura 5.5: Comparação entre as simulações feitas com $N = 300$ (linha azul), $N = 1000$ (linha verde) e $N = 3000$ (linha vermelha). Os dados experimentais estão em preto. Nas simulações foram considerados $\sigma = 0,008$, $\rho_0 = 0,06300$ átomos/Å³ e $r_{\text{NiNi}}^{\text{mín}} = 2,10$ Å, $r_{\text{NiTi}}^{\text{mín}} = 2,10$ Å e $r_{\text{TiTi}}^{\text{mín}} = 2,60$ Å.

Como se pode notar da figura, se o número de átomos utilizados na simulação for muito pequeno, o fator de estrutura obtido da simulação apresenta oscilações, as quais são causadas pelo truncamento que ocorre no cálculo da transformada de Fourier das funções $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$.

Esse truncamento ocorre devido ao fato de $r_{\text{máx}}$ ser pequeno. Para $N = 300$, $r_{\text{máx}} = 8,4 \text{ \AA}$, várias oscilações são vistas. Para $N = 1000$, $r_{\text{máx}}$ aumenta e passa a valer $12,5 \text{ \AA}$, mas ainda existem oscilações, apesar de terem menor amplitude. Por fim, para $N = 3000$, $r_{\text{máx}} = 18,1 \text{ \AA}$ e as oscilações diminuem consideravelmente.

Após feitos todos estes estudos, apresentamos na figura 5.6 a simulação final para o fator de estrutura da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$. Nesta simulação foram considerados $N = 24000$ átomos, $r_{\text{NiNi}}^{\text{mín}} = 2,10 \text{ \AA}$, $r_{\text{NiTi}}^{\text{mín}} = 2,10 \text{ \AA}$ e $r_{\text{TiTi}}^{\text{mín}} = 2,60 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 0,06300 \text{ átomos/\AA}^3$ e $\sigma = 0,0002$.

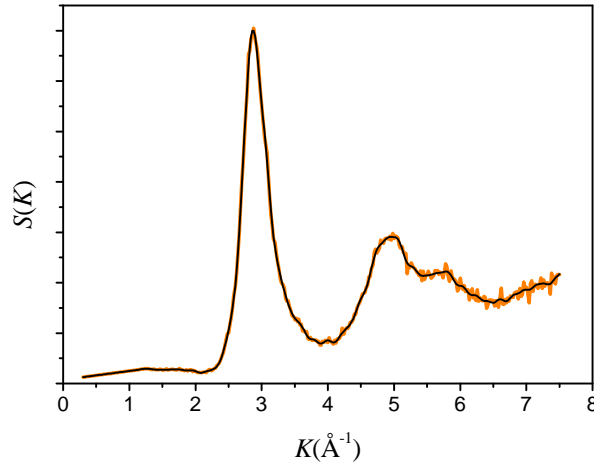


Figura 5.6: Fator de estrutura total $\mathcal{S}(K)$ da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ (linha laranja) e sua simulação considerando $N = 24000$ átomos, $\sigma = 0,0002$, $\rho_0 = 0,06300 \text{ átomos/\AA}^3$ e $r_{\text{NiNi}}^{\text{mín}} = 2,10 \text{ \AA}$, $r_{\text{NiTi}}^{\text{mín}} = 2,10 \text{ \AA}$ e $r_{\text{TiTi}}^{\text{mín}} = 2,60 \text{ \AA}$ (linha preta).

Conforme se vê na figura, há uma ótima concordância entre o fator de estrutura total $\mathcal{S}(K)$ e sua simulação, $\mathcal{S}^{\text{MCR}}(K)$. Assim, determinamos os fatores de estrutura parciais $\mathcal{S}_{ij}^{\text{MCR}}(K)$ e as funções de distribuição de pares parciais $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$, as quais são mostradas nas figuras 5.7 e 5.8. Os dados estruturais obtidos (números médios de coordenação e distâncias interatômicas médias) são apresentados na tabela 5.1.

Da tabela 5.1 percebemos que os pares Ni-Ni podem ser encontrados a uma distância interatômica média maior ($\langle r_{\text{NiNi}} \rangle = 2,63 \text{ \AA}$) que os pares Ni-Ti ($\langle r_{\text{NiTi}} \rangle = 2,57 \text{ \AA}$), em acordo com a previsão feita por Hausleitner e Hafner [65] de que em ligas formadas por metais de transição nas quais há uma grande diferença entre o número de elétrons no orbital d da

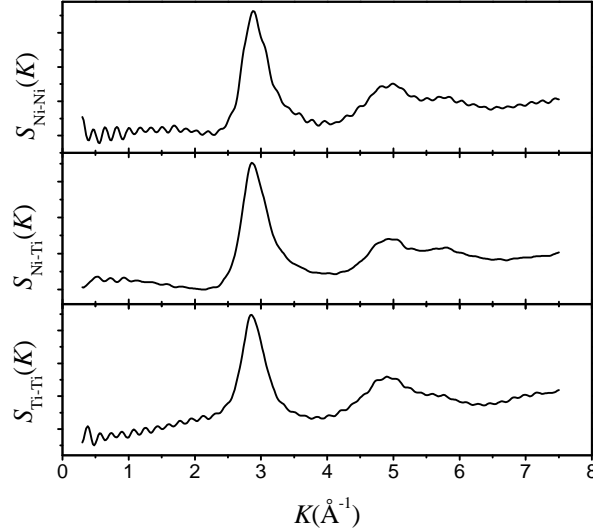


Figura 5.7: Fatores de estrutura parciais $\mathcal{S}_{ij}^{\text{MCR}}(K)$ da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

última camada (a diferença é de 6 elétrons, no caso dos átomos de Ni e Ti), a interação entre átomos diferentes é bastante intensa, podendo fazer com que a distância heteropolar torne-se menor que a homopolar. Esse fato também ocorre na liga amorfa $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ investigado experimentalmente por Fukunaga *et al.* [14] e na liga amorfa $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40}$ estudada por Machado *et al.* [17] através de simulações de Monte Carlo reverso combinando fatores de estrutura derivados de difração de raios-x e de difração de nêutrons. É interessante notar que as distâncias interatômicas médias obtidas por Fukunaga *et al.* para Ni-Ni e Ni-Ti são similares às nossas, mas os pares Ti-Ti são obtidos por nós a uma distância média bem menor ($\langle r_{\text{TiTi}} \rangle = 2,71 \text{ \AA}$) do que a apresentada por eles ($\langle r_{\text{TiTi}} \rangle = 3,01 \text{ \AA}$). Conforme comentário feito por Fukunaga *et al.* na referência [14], a função $G_{\text{TiTi}}(r)$ obtida por eles apresenta uma assimetria evidente, indicando uma possível separação da camada de coordenação em duas sub-camadas. Esse fato também pode ser percebido na figura 5.8, onde a primeira camada da função $G_{\text{TiTi}}^{\text{MCR}}(r)$ aparenta ser formada por duas sub-camadas. O valor dado por Fukunaga *et al.* [14] refere-se apenas à posição do pico da sub-camada situada em $\langle r \rangle$ maior, desconsiderando a posição do outro sub-pico. Assim, acreditamos que, se Fukunaga *et al.* houvesse considerado também a posição da outra sub-camada, a distância interatômica média $\langle r_{\text{TiTi}} \rangle$ diminuiria, podendo

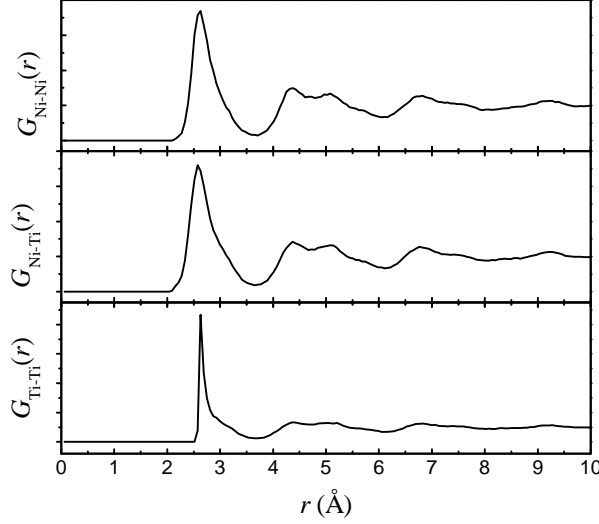


Figura 5.8: Funções de distribuição de pares parciais $G_{ij}^{\text{MCR}}(r)$ da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

eventualmente ser similar à obtida nesse trabalho. Se compararmos com a liga $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40}$ estudada por Machado *et al.* [17], veremos que $\langle r_{\text{TiTi}} \rangle$ é muito similar nos dois casos, já que eles obtiveram $\langle r_{\text{TiTi}} \rangle = 2,70 \text{ \AA}$.

Com relação aos números médios de coordenação, vemos que temos mais pares Ni-Ni que Fukunaga *et al.* [14], mas o número de vizinhos Ni-Ti e Ti-Ti é menor, o que pode ser creditado não apenas à diferença entre as composições químicas das duas ligas mas, também, à diferença entre as densidades das ligas, sendo a nossa menos densa que a estudada por Fukunaga *et al.* Aqui vemos a influência do método de fabricação, já que utilizamos moagem mecânica na preparação da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ (que é uma técnica que reconhecidamente produz amostras com muitos defeitos) enquanto eles utilizaram técnicas baseadas em fusão (que gera amostras com bem menos defeitos) para a produção da liga $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$.

Comparando nossos resultados com os obtidos pelos outros dois métodos “teóricos”, descritos por Gazzillo *et al.* [15] e Lançon *et al.* [16], vemos que em geral eles são discordantes. No caso de Gazzillo *et al.*, que usa um modelo de esferas rígidas não-aditivas considerando que a distância interatômica média para os pares Ni-Ni é sempre menor que para os pares Ni-Ti ($\langle r_{\text{NiNi}} \rangle < \langle r_{\text{NiTi}} \rangle$), a discordância quantitativa torna-se menos importante que a qualitativa,

Ni ₄₆ Ti ₅₄ (MCR)				
Par	Ni-Ni	Ni-Ti	Ti-Ni	Ti-Ti
$\langle N \rangle$	$5,6 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,5$
$\langle r \rangle$ (Å)	$2,63 \pm 0,05$	$2,57 \pm 0,05$	$2,57 \pm 0,05$	$2,71 \pm 0,05$
Ni ₄₀ Ti ₆₀ (Fukunaga <i>et al</i> [14])				
Par	Ni-Ni	Ni-Ti	Ti-Ni	Ti-Ti
$\langle N \rangle$	2,3	7,9	5,3	8,0
$\langle r \rangle$ (Å)	2,63	2,60	2,60	3,01
Ni ₄₀ Ti ₆₀ (Gazzillo <i>et al</i> [15])				
Par	Ni-Ni	Ni-Ti	Ti-Ni	Ti-Ti
$\langle N \rangle$	2,6	7,7	5,1	8,4
$\langle r \rangle$ (Å)	2,40	2,45	2,45	2,85
Ni ₄₀ Ti ₆₀ (Lançon <i>et al</i> [16])				
Par	Ni-Ni	Ni-Ti	Ti-Ni	Ti-Ti
$\langle N \rangle$	3,0	8,9	5,9	8,8
$\langle r \rangle$ (Å)	2,55	2,60	2,60	2,90

Tabela 5.1: Resultados obtidos da simulação de MCR para a liga Ni₄₆Ti₅₄ e comparação com os dados obtidos para a liga Ni₄₀Ti₆₀ por Fukunaga *et al.* [14] (dados experimentais), por Gazzillo *et al.* [15] (modelo de esferas rígidas não-aditivas) e por Lançon *et al.* [16] (simulação por Monte Carlo usual).

já que o modelo usado simplesmente impede o efeito predito por Hausleitner e Hafner [65], o que ilustra o fato de que modelagens que não usam diretamente dados experimentais podem fornecer fatores de estrutura totais “teóricos” $\mathcal{S}^{\text{teo}}(K)$ semelhantes aos experimentais mas incompatíveis com os outros dados físicos relacionados à liga estudada. Essa é uma vantagem do método de Monte Carlo reverso, já que ele está baseado em uma estrutura tridimensional que imita a realidade física da liga. Com relação aos dados obtidos por Lançon *et al.* [16], que utiliza um método usual de Monte Carlo (onde não há entrada direta dos dados experimentais), vemos que também há discordâncias qualitativas. Novamente atribuímos essa diferença ao potencial intermolecular utilizado, que faz uso de distâncias mínimas entre os pares de átomos e, no caso estudado, os pares Ni-Ti também só podiam ser encontrados em distâncias maiores que os Ni-Ni, impossibilitando a verificação do efeito predito por Hausleitner e Hafner [65].

Como dispomos de uma configuração tridimensional para a liga compatível com os

dados experimentais, podemos determinar a distribuição de ângulos $\Theta_{ijk}(\cos \theta)$ entre ligações entre átomos primeiros-vizinhos, sendo j o átomo do vértice. A figura 5.9 apresenta essas seis funções para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$.

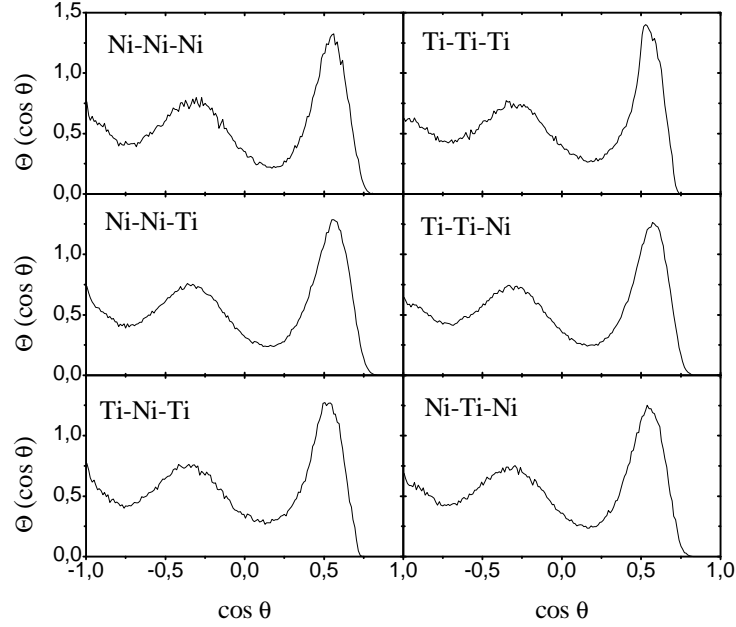


Figura 5.9: Funções de distribuição de ângulos $\Theta_{ijk}(\cos \theta)$ entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ obtida da configuração tridimensional obtida pelo método MCR.

Da figura vemos que o ambiente químico em torno dos átomos Ni e Ti é ligeiramente diferente. Todas as funções $\Theta_{i\text{-Ni-}k}(\cos \theta)$ centradas em torno do níquel apresentam um pico bem definido em 180° , indicando a existência de cadeias lineares $i\text{-Ni-}k$ (onde $i, k = \text{Ni ou Ti}$). Já no caso das funções $\Theta_{i\text{-Ti-}k}(\cos \theta)$ centradas em torno do titânio, o pico ocorre antes, em torno de 160° , e as cadeias lineares ocorrem, mas em menor número. Além disso, as funções $\Theta_{i\text{-Ti-}k}(\cos \theta)$ são muito semelhantes entre si, apresentando os outros picos em torno de 57° e 108° (sendo este muito próximo ao ângulo tetraédrico em unidades tetraédricas). No caso das funções $\Theta_{i\text{-Ni-}k}(\cos \theta)$, temos, para $\Theta_{\text{Ni-Ni-Ni}}(\cos \theta)$, picos em 56° e 107° , para $\Theta_{\text{Ni-Ni-Ti}}(\cos \theta)$, em 56° e 112° e, para $\Theta_{\text{Ti-Ni-Ti}}(\cos \theta)$, em 60° e 109° . Um fato interessante é que esses ângulos também são encontrados nas fases cristalinas NiTi e NiTi_2 , sugerindo que a ordem de curto alcance encontrada na fase amorfa é similar à ordem de curto alcance desses cristais de Ni-Ti.

5.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

Após determinar a estrutura atômica local da liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$, partimos para o estudo de seu comportamento térmico através da técnica de calorimetria diferencial de varredura ou, simplesmente, DSC. A figura 5.10 mostra o espectro DSC para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ obtido utilizando a taxa de aquecimento $\Phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

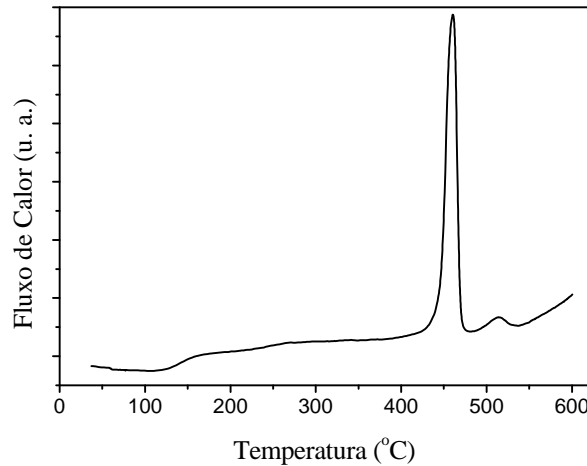


Figura 5.10: Espectro DSC para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ obtido utilizando a taxa de aquecimento $\Phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Da figura vemos que a partir de aproximadamente 400°C a liga inicia sua cristalização, conforme indicado pelo pico exotérmico centrado em $T = 460^\circ\text{C}$. Esta cristalização pôde ainda ser confirmada pelo difratograma medido para a amostra tratada termicamente na linha de luz do LNLS, conforme descrito na seção 5.3. O espectro DSC também apresenta um segundo pico centrado em torno de $T = 515^\circ\text{C}$. Acreditamos que este pico está relacionado com alguma alteração cristalográfica que ocorre nas fases cristalinas que se formam durante a cristalização, conforme será discutido na próxima seção.

Como a liga sofre um processo de cristalização, é importante encontrar as temperaturas de cristalização (para cada taxa de aquecimento) e a energia de ativação deste processo, conforme descrito por Kissinger [66]. Para tanto, é preciso fazer medidas com taxas de aquecimento Φ diferentes. A figura 5.11 mostra as medidas DSC obtidas para as taxas de

aquecimento $\Phi = 2, 5, 5, 10, 20$ e $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

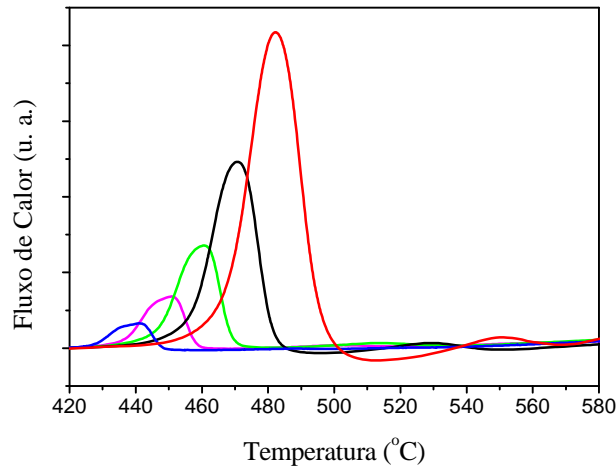


Figura 5.11: Espectros DSC da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ para $\Phi = 2, 5^\circ\text{C}/\text{min}$ (linha azul), $\Phi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ (linha magenta), $\Phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ (linha verde), $\Phi = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ (linha preta) e $\Phi = 40^\circ\text{C}/\text{min}$ (linha vermelha).

Da figura, vemos que o pico desloca-se para valores maiores de temperatura à medida que a taxa de aquecimento Φ aumenta. Isso já é esperado e é inerente ao modo pelo qual as medidas são feitas, pelo fato de o termopar que mede a temperatura da amostra não estar em contato direto com ela (ver figura 2.5), o que produz um atraso na medida da temperatura da amostra. Este fenômeno é importante pois pode ser utilizado para calcular grandezas relevantes como a energia de cristalização. Para isso, determinamos inicialmente a temperatura de cristalização T_c para cada Φ através do cálculo do primeiro ponto de inflexão das medidas DSC na região dos picos de cristalização. Com isso, obtivemos os valores apresentados na tabela 5.2.

Φ ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	2,5	5	10	20	40
T_c ($^\circ\text{C}$)	432	442	452	463	474

Tabela 5.2: Temperaturas de cristalização obtidas para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ para diferentes taxas de aquecimento Φ .

A partir das temperaturas de cristalização acima, é possível calcular a energia de ati-

vação E do processo de cristalização, através do método proposto por Kissinger [66], que consiste em fazer um ajuste linear do gráfico $\ln \frac{\Phi}{T_c^2}$ em função do inverso da temperatura, isto é,

$$\ln \frac{\Phi}{T_c^2} = -\frac{E}{RT} \quad (5.1)$$

onde R é a constante dos gases ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$). A figura 5.12 mostra o gráfico descrito acima.

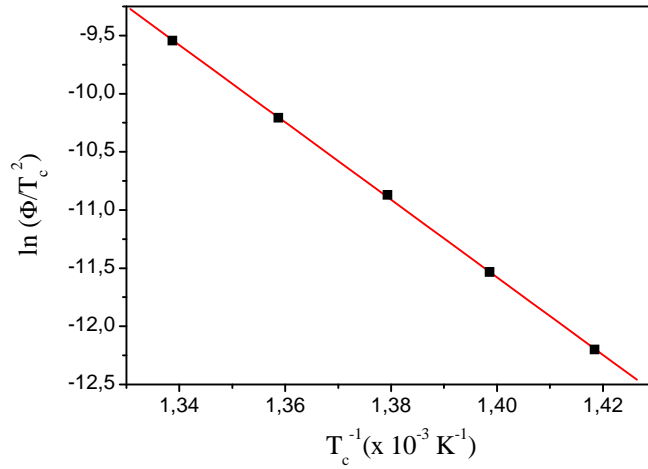


Figura 5.12: Gráfico $\ln \frac{\Phi}{T_c^2} \times \frac{1}{T_c}$ para determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger [66].

Do ajuste linear do gráfico obtemos, para a energia de ativação, o valor $E = 277 \text{ kJ/mol}$, o qual é característico de ligas $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$. Para uma liga $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{68}$, Schwarz *et al.* [45] encontraram o valor $E = 273 \text{ kJ/mol}$, enquanto Buschow [2], para uma liga $\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{70}$, obteve $E = 278 \text{ kJ/mol}$. Através da integração dos picos que aparecem nas medidas DSC é possível, também, obter a entalpia de cristalização do material, a qual, para os nossos dados, foi de $H_c = 2,6 \text{ kJ/mol}$. Schwarz *et al.* [45] obtiveram $H_c = 3,1 \text{ kJ/mol}$, para $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{68}$, e Buschow [2] determinou $H_c = 3,42 \text{ kJ/mol}$, para $\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{70}$.

Para o segundo pico que aparece no DSC, obtivemos dados confiáveis apenas para as taxas de 10, 20 e 40°C/min , e eles estão reunidos na tabela 5.3. Com esses dados, obtivemos

a energia de ativação do processo associado ao segundo pico, fazendo um ajuste linear do gráfico apresentado na figura 5.13. Do ajuste, achamos $E_a = 152$ kJ/mol, e a entalpia do processo vale $H_a = 0,122$ kJ/mol.

Φ (°C/min)	10	20	40
T_a (°C)	504	521	544

Tabela 5.3: Temperatura de ativação do processo associado ao segundo pico das medidas DSC obtidas para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ para diferentes taxas de aquecimento Φ .

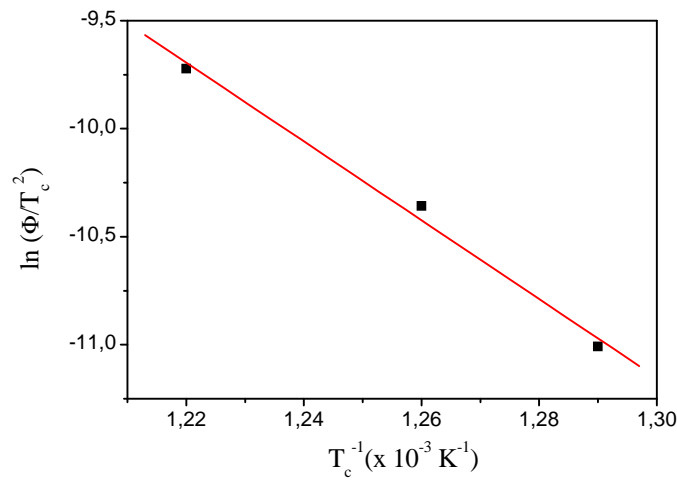


Figura 5.13: Gráfico $\ln \frac{\Phi}{T_c^2} \times \frac{1}{T_c}$ para determinação da energia de ativação do processo associado ao segundo pico das medidas DSC pelo método de Kissinger [66].

5.3 Cristalização da Liga Amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$

Após determinar as temperaturas de cristalização da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$, investigamos as fases cristalinas que são obtidas a partir desse processo por meio de medidas de difração de raios-x. Utilizando a linha de luz XPD do LNLS, efetuamos várias medidas em função da temperatura e observamos a evolução térmica da amostra. A figura 5.14 apresenta as medidas para os valores de temperatura considerados.

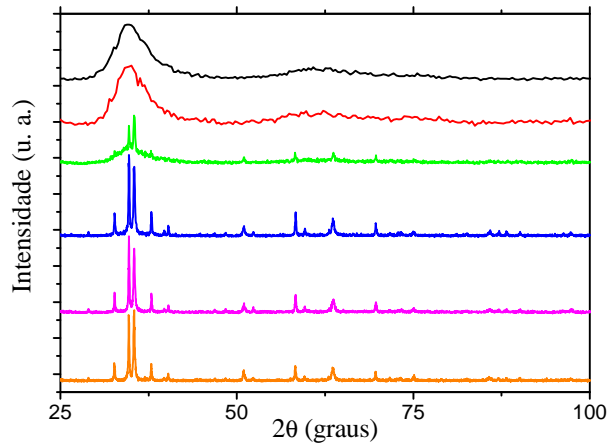


Figura 5.14: Difratomogramas obtidos para liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ para várias temperaturas: $T = 25^\circ\text{C}$ (linha preta), $T = 350^\circ\text{C}$ (linha vermelha), $T = 412^\circ\text{C}$ (linha verde), $T = 430^\circ\text{C}$ (linha azul), $T = 450^\circ\text{C}$ (linha magenta) e $T = 515^\circ\text{C}$ (linha laranja).

Conforme se vê na figura, as medidas para 25°C e 350°C são semelhantes, e são características de materiais amorfos, em acordo com as medidas DSC, que indicam que a cristalização ocorre a partir de 400°C . Em 412°C o padrão já começa a apresentar o surgimento de fases cristalinas no material, as quais foram identificadas como sendo as fases NiTi , descrita pelo cartão JCPDS 180899 [1] (fase cúbica, grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, parâmetro de rede $a = 2,998 \text{ \AA}$), e NiTi_2 , dada no cartão JCPDS 180898 (fase cúbica, grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, parâmetro de rede $a = 11,27 \text{ \AA}$). Entretanto, como ainda há uma grande fase amorfa nessa temperatura, não foi possível fazer uma análise pelo método de Rietveld [25, 26].

A primeira medida que foi analisada pelo método de Rietveld foi a que corresponde a $T = 430^\circ\text{C}$ (T representa a temperatura do tratamento térmico). A figura 5.15 mostra o ajuste obtido para essa medida. Os dados cristalográficos obtidos do refinamento pelo método de Rietveld podem ser vistos na tabela 5.4, e incluem os parâmetros de rede, estimativas do tamanho médio de cristalito $\langle D \rangle$, da tensão residual τ e do percentual F de cada fase presente no espectro.

Para a determinação do tamanho médio de cristalito $\langle D \rangle$ e da tensão residual τ , utilizamos o procedimento descrito por Strnad [54], que consiste em linearizar a equação

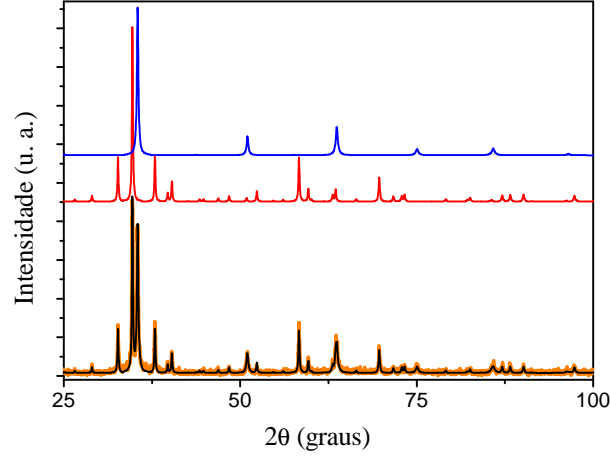


Figura 5.15: Difratograma obtido à temperatura $T = 430^\circ\text{C}$ para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ (linha laranja), juntamente com sua simulação pelo método de Rietveld (linha preta), e as fases cristalinas NiTi (linha azul) e NiTi_2 (linha vermelha) que o compõe.

NiTi			
a (Å)	$\langle D \rangle$ (Å)	τ ($\times 10^{-3}$)	F (%)
$3,0301 \pm 0,0002$	$372 \pm 15\%$	$7,3 \pm 15\%$	43 ± 5
NiTi ₂			
a (Å)	$\langle D \rangle$ (Å)	τ ($\times 10^{-3}$)	F (%)
$11,363 \pm 0,001$	$454 \pm 15\%$	$2,4 \pm 15\%$	57 ± 5

Tabela 5.4: Resultados obtidos para o refinamento pelo método de Rietveld para o difratograma medido em $T = 430^\circ\text{C}$.

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{c\lambda} \right)^2 = \frac{1}{\langle D \rangle^2} + \tau^2 \left(\frac{\sin \theta}{c\lambda} \right)^2 \quad (5.2)$$

que pressupõe que os perfis dos picos são descritos por funções gaussianas. No nosso caso, as funções utilizadas para os perfis são pseudo-Voigts, que são combinações de funções gaussianas com lorentzianas. No entanto, um dos parâmetros que podem ser refinados durante o ajuste pelo método de Rietveld é a contribuição de cada uma dessas funções para o perfil dos picos e, no nosso caso, a contribuição do fator gaussiano é muito maior do que o do lorentziano. Assim, como nosso objetivo é apenas estimar o valor do tamanho médio de cristalito e da

tensão residual, utilizamos essa expressão para determinar $\langle D \rangle$ e τ . Na equação 5.2 θ é o ângulo de Bragg correspondente a cada pico de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura a meia altura dos picos de difração (em radianos) e c é uma constante ($c = 0,91$). Dessa maneira, $\langle D \rangle$ e τ podem ser calculados uma vez que eles estão relacionados com os coeficientes linear e angular da reta. A figura 5.16 mostra o gráfico obtido para a equação 5.2 para os dados das fases NiTi e NiTi₂ presentes no difratograma da liga Ni₄₆Ti₅₄ à temperatura de 430°C, juntamente com seus ajustes lineares.

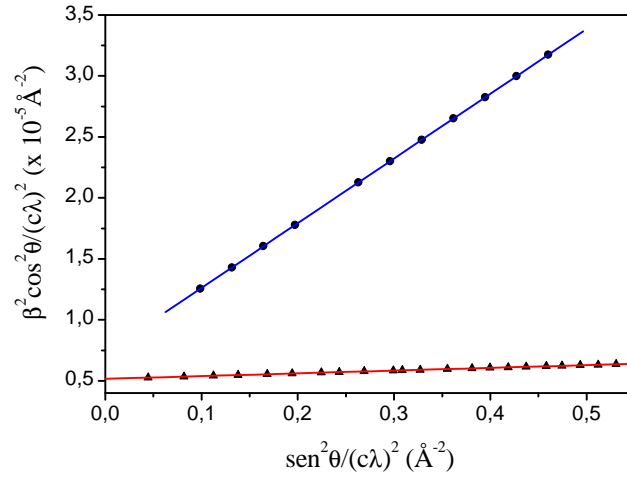


Figura 5.16: Gráfico da equação 5.2 para as fases NiTi (círculos) e NiTi₂ (triângulos) para $T = 430^\circ\text{C}$, juntamente com seus ajustes lineares (linhas azul e vermelha, respectivamente).

Em seguida, ajustamos pelo método de Rietveld o difratograma medido para a fase Ni₄₆Ti₅₄ à temperatura de 450°C. Esse ajuste é mostrado na figura 5.17.

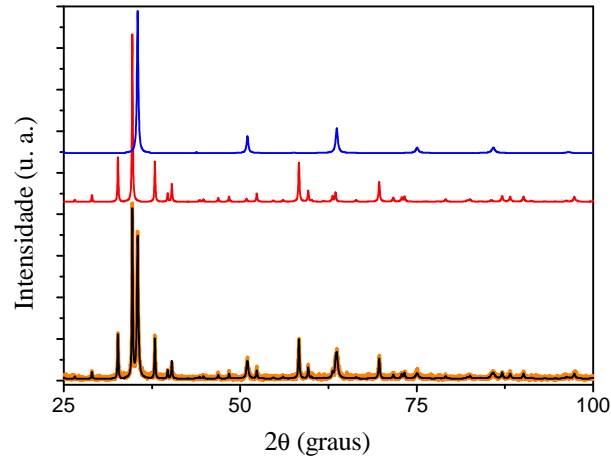


Figura 5.17: Difratoograma obtido à temperatura $T = 450^\circ\text{C}$ para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ (linha laranja), juntamente com sua simulação pelo método de Rietveld (linha preta), e as fases cristalinas NiTi (linha azul) e NiTi_2 (linha vermelha) que o compõe.

A tabela 5.5 apresenta os dados cristalográficos obtidos para esse refinamento.

NiTi			
a (Å)	$\langle D \rangle$ (Å)	τ ($\times 10^{-3}$)	F (%)
$3,0301 \pm 0,0002$	$437 \pm 15\%$	$8,5 \pm 15\%$	46 ± 5
NiTi ₂			
a (Å)	$\langle D \rangle$ (Å)	τ ($\times 10^{-3}$)	F (%)
$11,365 \pm 0,001$	$535 \pm 15\%$	$3,2 \pm 15\%$	54 ± 5

Tabela 5.5: Resultados obtidos para o refinamento pelo método de Rietveld para o difratograma medido a $T = 450^\circ\text{C}$.

A figura 5.18 mostra o gráfico da equação 5.2 para essa temperatura.

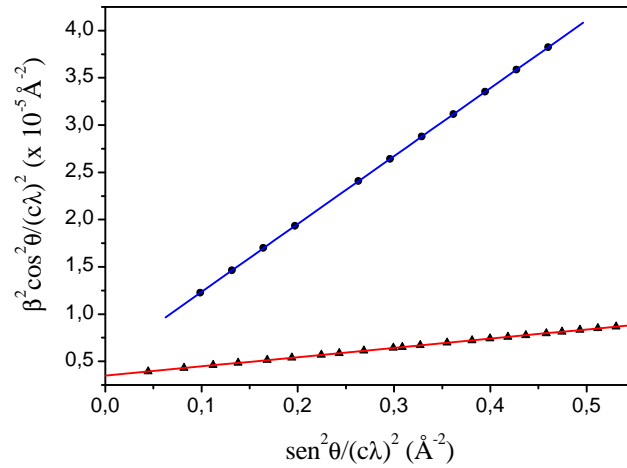


Figura 5.18: Gráfico da equação 5.2 para as fases NiTi (círculos) e NiTi₂ (triângulos) para $T = 450^\circ\text{C}$, juntamente com seus ajustes lineares (linhas azul e vermelha, respectivamente).

Por fim, efetuamos o ajuste do difratograma obtido para a temperatura de 515°C , o qual é mostrado na figura 5.19. Os dados cristalográficos obtidos para esse refinamento estão mostrados na tabela 5.6.

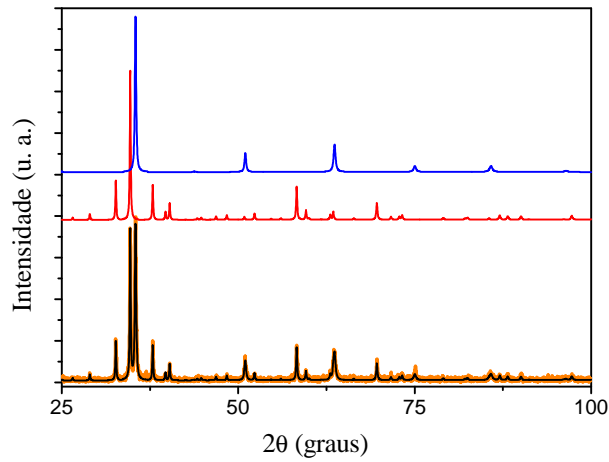


Figura 5.19: Difratograma obtido à temperatura $T = 515^\circ\text{C}$ para a liga Ni₄₆Ti₅₄ (linha laranja), juntamente com sua simulação pelo método de Rietveld (linha preta), e as fases cristalinas NiTi (linha azul) e NiTi₂ (linha vermelha) que o compõe.

NiTi			
a (Å)	$\langle D \rangle$ (Å)	τ ($\times 10^{-3}$)	F (%)
$3,0313 \pm 0,0002$	$418 \pm 15\%$	$7,3 \pm 15\%$	46 ± 5
NiTi ₂			
a (Å)	$\langle D \rangle$ (Å)	τ ($\times 10^{-3}$)	F (%)
$11,371 \pm 0,001$	$539 \pm 15\%$	$3,3 \pm 15\%$	54 ± 5

Tabela 5.6: Resultados obtidos para o refinamento pelo método de Rietveld para o difratograma medido a $T = 515^\circ\text{C}$.

O gráfico da equação 5.2 para essa temperatura é mostrado na figura 5.20.

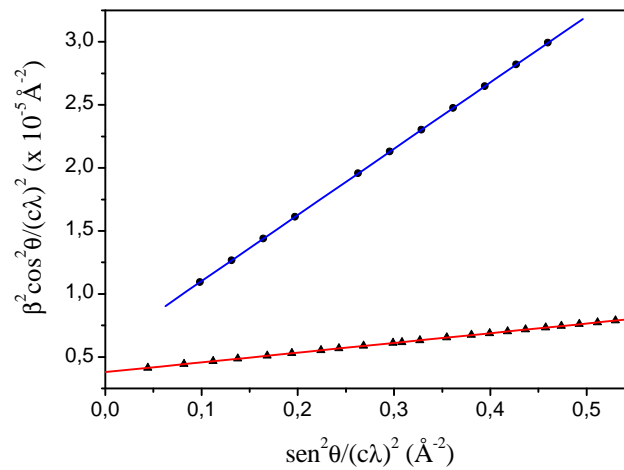


Figura 5.20: Gráfico da equação 5.2 para as fases NiTi (círculos) e NiTi₂ (triângulos) para $T = 515^\circ\text{C}$, juntamente com seus ajustes lineares (linhas azul e vermelha, respectivamente).

Passamos agora à discussão desses resultados. Conforme se percebe pelas tabelas 5.4–5.6, o parâmetro de rede a das duas fases cristalinas não sofre alteração perceptível ao passarmos de $T = 430^\circ\text{C}$ para $T = 450^\circ\text{C}$, apesar de haver um crescimento apreciável no tamanho médio de cristalito $\langle D \rangle$. Além disso, a fase NiTi apresenta um valor alto para a tensão residual, que aumenta ainda mais com o aumento da temperatura. Podemos interpretar esses dados da seguinte forma: ambas as fases estão crescendo às custas da região interfacial, que contém muitos defeitos e é uma região sujeita a uma alta tensão residual, o que explica o crescimento de $\langle D \rangle$ e também o aumento em τ . Quanto à variação no percentual relativo

de fases, vemos que esta variação é menor do que o erro para o cálculo deste percentual, de modo que podemos afirmar que as fases coexistem em equilíbrio, apesar do diagrama de fases do sistema Ni-Ti [67] mostrar que para a composição escolhida é mais favorável a formação da fase NiTi do que a fase NiTi₂.

Com o aumento da temperatura de $T = 450^\circ\text{C}$ para $T = 515^\circ\text{C}$, vemos que o parâmetro de rede a aumenta ligeiramente para as duas fases cristalinas, enquanto os tamanhos médios de cristalito permanecem praticamente inalterados (isto é, dentro do erro para o cálculo de $\langle D \rangle$). Podemos pensar, portanto, que o material se encontra na forma cristalina em sua maior parte, de forma que haveria apenas uma pequena porção de material não cristalizado localizado na interface entre os cristalitos. Desta forma, o tamanho médio de cristalito não mudaria com o aumento da temperatura. Não ocorrem mudanças na participação de cada fase no espectro, o que reforça a hipótese das duas fases, NiTi e NiTi₂, terem atingido um equilíbrio estável com relação à quantidade relativa de cada uma delas. A tensão residual para a fase NiTi₂ também não sofre alteração (dentro do erro no cálculo de τ), o que nos leva a acreditar que a temperatura de $T = 515^\circ\text{C}$ não é suficiente para ativar uma relaxação estrutural nesta fase. Já para a fase NiTi, a tensão residual diminui consideravelmente. Como as tensões residuais são responsáveis pelo alargamento dos picos de Bragg (e, conseqüentemente, pela diminuição das alturas destes picos), os comportamentos discutidos acima podem ser verificados diretamente nos difratogramas da figura 5.14. Considerando os dois picos mais intensos dos difratogramas medidos em $T = 430^\circ\text{C}$ (linha azul), $T = 450^\circ\text{C}$ (linha magenta) e $T = 515^\circ\text{C}$ (linha laranja), vemos que o pico que corresponde à fase NiTi (pico à direita) é menos intenso nas duas primeiras temperaturas, e torna-se mais intenso na última. Este comportamento está associado com a grande redução da tensão residual que ocorre para essa liga, que passa de $\tau = 8,5 \times 10^{-3}$ em $T = 450^\circ\text{C}$ para $\tau = 7,3 \times 10^{-3}$ em $T = 515^\circ\text{C}$, enquanto que, para a fase NiTi₂, a tensão residual permanece praticamente constante ao passar de $T = 450^\circ\text{C}$ para $T = 515^\circ\text{C}$. Acreditamos que esse processo de relaxamento pode ser associado com o segundo pico exotérmico que aparece nas medidas DSC (que corresponderia, então, à liberação

de energia armazenada em campos de tensão), conforme descrevemos anteriormente.

Isso encerra a apresentação e discussão dos resultados obtidos. No próximo capítulo apresentamos as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 6

Conclusões

A respeito da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ estudada nesse trabalho, podemos destacar as seguintes conclusões:

1. A liga amorfa de composição nominal $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ pode ser formada por moagem mecânica partindo dos pós elementares de Ni e Ti.
2. As funções $G_{ij}(r)$ e $\mathcal{S}_{ij}(K)$ para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ foram obtidas através de simulações usando o método de Monte Carlo reverso (MCR). O fator de estrutura total $\mathcal{S}(K)$, calculado a partir dos dados experimentais obtidos através de um experimento de difração de raios-x (DRX), foi usado como dado de entrada para as simulações. Foi obtido um excelente acordo entre o fator de estrutura simulado e o obtido através dos dados experimentais, como mostra a figura 5.6. Das funções $G_{ij}(r)$, números médios de coordenação e distâncias interatômicas médias, relativos aos primeiros-vizinhos, foram determinados ($\langle N_{\text{NiNi}} \rangle = 5,6$ e $\langle r_{\text{NiNi}} \rangle = 2,63 \text{ \AA}$, $\langle N_{\text{NiTi}} \rangle = 6,7$ e $\langle r_{\text{NiTi}} \rangle = 2,57 \text{ \AA}$, $\langle N_{\text{TiTi}} \rangle = 6,5$ e $\langle r_{\text{TiTi}} \rangle = 2,71 \text{ \AA}$) e comparados com aqueles obtidos para ligas de composições semelhantes (ver tabela 5.1). Da configuração tridimensional final obtida para a liga usando o método MCR obtivemos também as funções de distribuição de ângulos entre as ligações entre átomos primeiros-vizinhos $\Theta_{ijk}(\cos \theta)$ (figura 5.9), que mostraram que os ângulos existentes na liga amorfa são similares àqueles encontrados

- nas fases cristalinas NiTi e NiTi₂, indicando uma semelhança entre as unidades estruturais básicas presentes na liga amorfa e nas fases cristalinas, pelo menos no que se refere à ordem de curto alcance.
3. A liga Ni₄₆Ti₅₄ exibe uma forte interação atrativa entre os pares heteropolares, causada pela grande diferença no número de elétrons presentes nos orbitais *d* destes elementos, em acordo com a previsão de Hausleitner e Hafner [65]. A distância interatômica média dos pares Ni-Ti é, inclusive, menor do que a dos pares Ni-Ni, em acordo com os dados experimentais obtidos por Fukunaga *et al.* para a liga amorfa Ni₄₀Ti₆₀ [14] e os dados obtidos através de simulações usando MCR por Machado *et al.* para a liga Ni₆₀Ti₄₀ [17].
 4. A comparação dos dados obtidos para a liga Ni₄₆Ti₅₄ usando simulações dos dados derivados de medidas experimentais pelo método MCR com os dados obtidos para a liga Ni₄₀Ti₆₀ através de outros procedimentos “teóricos”, que não utilizam diretamente dados experimentais (Gazzillo *et al.*, modelagem considerando um modelo de esferas rígidas não-aditivas [15] e Lançon *et al.*, modelagem usando método de Monte Carlo usual [16]) mostrou que a estrutura atômica obtida usando o método MCR é vinculada fisicamente aos dados experimentais, ao passo que, com outras abordagens, os resultados obtidos podem ser matematicamente aceitáveis mas fisicamente incorretos.
 5. A partir de aproximadamente 400°C, a liga inicia sua cristalização e há a formação de duas fases cristalinas, ambas de estrutura cúbica, com composições NiTi e NiTi₂. Com o objetivo de obter a energia de ativação do processo de cristalização, medidas DSC foram efetuadas utilizando diferentes taxas de aquecimento Φ (figura 5.11) e a temperatura de cristalização T_c para cada taxa foi obtida através do primeiro ponto de inflexão da medida, considerando-se o pico de cristalização. A entalpia de cristalização H_c foi obtida integrando-se o pico, e a energia de ativação E foi determinada por meio de um ajuste linear da curva $\ln \frac{\Phi}{T_c^2} \times \frac{1}{T_c}$, seguindo o procedimento descrito por Kissinger [66]. Os valores obtidos foram $H_c = 2,6$ kJ/mol e $E = 277$ kJ/mol, comparáveis àqueles

encontrados para as ligas amorfas $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{68}$, estudada por Schwarz *et al.* [45], e $\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{70}$, investigada por Buschow [2].

6. As fases cristalinas obtidas após a cristalização da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ foram investigadas por meio de medidas de difração de raios-x efetuadas em temperaturas diferentes (figura 5.14). Para a temperatura ambiente e para $T = 350^\circ\text{C}$, os espectros obtidos são característicos de materiais amorfos, comprovando que a liga se cristaliza apenas para temperaturas superiores a $T = 350^\circ\text{C}$. Em $T = 412^\circ\text{C}$ a liga começa a apresentar os picos cristalinos, possibilitando a identificação das fases cristalinas, mas ainda há uma grande quantidade de fase amorfa, o que não permite uma investigação pelo método de Rietveld [25, 26]. Os difratogramas referentes às temperaturas $T = 430^\circ\text{C}$, 450°C e 515°C mostram a liga já bem cristalizada e foram ajustados usando-se o método de Rietveld. Dos ajustes obtivemos dados como os parâmetros de rede, tamanhos médios de cristalitos $\langle D \rangle$ e tensões residuais τ (usando o procedimento descrito em [54]) e quantidade relativa de fases (ver tabelas 5.4–5.6). Os resultados indicam que as fases NiTi e NiTi_2 coexistem em equilíbrio após a cristalização da liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$, mas há uma variação nas tensões residuais das duas ligas, indicada também pelas intensidades relativas dos picos de difração.

Como sugestão para trabalhos futuros, listamos

1. Efetuar medidas de espectroscopia de absorção da estrutura fina de raios-x (X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS) para a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ nas bordas K de absorção dos elementos Ni e Ti para obter os números médios de de coordenação e distâncias interatômicas médias de forma experimental, para comparação com os dados obtidos através das simulações.
2. Efetuar medidas de difração de raios-x em energias próximas à energia das bordas de absorção de Ni e Ti, para estudar a influência causada pelo fator de dispersão atômico

$f(K)$ nas medidas, e também para utilização como dados de entrada para as simulações MCR.

3. Efetuar medidas de difração de nêutrons, para combinar os dados com a difração de raios-x e utilizá-los conjuntamente nas simulações.
4. Estudar outras propriedades relevantes, como a dureza e o módulo elástico, da liga amorfa $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ obtida.
5. Investigar possíveis potenciais de interação entre os pares de partículas que produzam configurações fisicamente coerentes com os dados experimentais, usando uma combinação dos métodos de Monte Carlo reverso e usual.
6. Produzir ligas $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ noutras composições e estudá-las seguindo os procedimentos descritos aqui.
7. Produzir a liga $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ com outros métodos, e comparar os dados obtidos com os apresentados nesse trabalho, para investigar a influência do método de preparação.

Referências Bibliográficas

- [1] Powder Diffraction File Search Manual (International Centre for Diffraction Data), Pennsylvania, U.S.A., 1981.
- [2] K. H. J. Buschow. *J. Phys. F*, **13**:563, 1983.
- [3] T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel. *Mat. Sci. & Eng. A*, **273–275**:149, 1999.
- [4] K. Otsuka, K. Shimizu. *Int. Met. Rev.*, **31**:93, 1986.
- [5] K. N. Melton, O. Mercier. *Acta Metall.*, **27**:137, 1979.
- [6] S. A. Shabalovskaya. *Bio-Med. Mater. Eng.*, **6**:267, 1996.
- [7] K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Asaoka, J. Sakai, M. Nagumo. *Mat. Sci. & Eng. A*, **360**:153, 2003.
- [8] V. E. Gjunter. *Superelastic Shape Memory Implants in Maxillofacial Surgery, Traumatology, Orthopaedics and Neurosurgery*. Tomsk University Publishing House (TUP), Tomsk, Russia, 1995.
- [9] J. A. Helsen, H. J. Breme. *Metals as Biomaterials*. Wiley, Chichester, England, 1998.
- [10] R. DesRoches, J. McCormick, M. Delemont. *J. of Struct. Eng.*, **130**:38, 2004.
- [11] L. Torrissi, G. Di Marco. *Metall. Sci. Technol.*, **17**:59, 1999.
- [12] H. Pelletier, D. Muller, P. Mille, J. J. Grob. *Surf. & Coat. Tech.*, **158–159**:309, 2002.

- [13] H. Pelletier, D. Muller, P. Mille, J. J. Grob. *Surf. & Coat. Tech.*, **158–159**:301, 2002.
- [14] T. Fukunaga, N. Watanabe, K. Suzuki. *J. Non-Cryst. Solids*, **61 & 62**:343, 1984.
- [15] D. Gazzillo, G. Pastore, S. Enzo. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**:3469, 1989.
- [16] F. Lançon, L. Billard, A. Pasturel. *Europhys. Lett.*, **2**:147, 1989.
- [17] K. D. Machado, P. Jóvári, J. C. de Lima, A. A. M. Gasperini, S. M. Souza, C. E. Maurmann, R. G. Delaplane, A. Wannberg. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**:1703–1710, 2005.
- [18] R. L. McGreevy, L. Pusztai. *Mol. Simul.*, **1**:359, 1988.
- [19] R. L. McGreevy. *Nuc. Inst. & Met. in Phys. Res. A*, **354**:1, 1995.
- [20] RMCA versão 3, R. L. McGreevy, M. A. Howe, J. D. Wicks, 1993. Disponível em <http://www.studsvik.uu.se>.
- [21] R. L. McGreevy, P. Zetterström. *J. Non-Cryst. Solids*, **293–295**:297, 2001.
- [22] R. L. McGreevy, P. Zetterström. *Curr. Op. Sol. State & Mat. Sci.*, **7**:41, 2003.
- [23] R. L. McGreevy. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**:877, 2001.
- [24] C. Suryanarayana. *Prog. Mat. Sci.*, **46**:1–184, 2001.
- [25] R. A. Young, A. Shakhivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos. *J. Appl. Cryst.*, **28**:366–367, 1995.
- [26] R. A. Young. *The Rietveld Method*. Oxford Science Publications, New York, US, 1993.
- [27] L. Karlsson, A. Wannberg, R. L. McGreevy. *Phys. Rev. B*, **61**:487, 2000.
- [28] P. Jóvári, L. Pusztai. *Phys. Rev. B*, **64**:14205, 2001.
- [29] D. A. Keen, R. L. McGreevy. *Nature*, **344**:423, 1990.

- [30] S. J. Gurman, R. L. McGreevy. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**:9463, 1990.
- [31] M. Bionducci, G. Navarra, R. Bellissent, G. Concas, F. Congiu. *J. Non-Cryst. Solids*, **250**:605, 1999.
- [32] C. Tengroth, J. Swenson, A. Isopo, L. Borjesson. *Phys. Rev. B*, **64**:4207, 2001.
- [33] K. D. Machado, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, T. A. Grandi, A. A. M. Gasperini. *Chem. Phys. Lett.*, **384**:386, 2004.
- [34] K. D. Machado, P. Jóvári, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, T. A. Grandi. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**:581, 2004.
- [35] E. W. Iparraguirre, J. Sietsma, B. J. Thijsse. *J. Non-Cryst. Solids*, **156–158**:969, 1993.
- [36] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V. Boldyrev. *Mat. Sci. & Eng. A*, **304–306**:151–158, 2001.
- [37] C. C. Koch, J. D. Whittenberger. *Intermetallics*, **4**:339–355, 1996.
- [38] D. B. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, US, 1978.
- [39] A. Guinier. *X-Ray Diffraction*. W. H. Freeman, California, US, 1963.
- [40] B. E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, US, 1968.
- [41] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H. J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*. Springer Verlag, Berlin, GE, 1996.
- [42] K. D. Machado, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, T. A. Grandi, A. A. M. Gasperini. *Sol. State Commun.*, **127**:477, 2003.
- [43] K. D. Machado, J. C. de Lima, T. A. Grandi, C. E. M. Campos, C. E. Maurmann, A. A. M. Gasperini, S. M. Souza, A. F. Pimenta. *Acta Cryst. B*, **60**:282, 2004.

- [44] B. T. McDermott, C. C. Koch. *Scripta Metall*, **20**:669, 1986.
- [45] R. B. Schwarz, R. R. Petrich, C. K. Saw. *J. Non-Cryst. Solids*, **76**:281, 1985.
- [46] K. D. Machado, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, A. A. M. Gasperini, S. M. de Souza, C. E. Maurmann, T. A. Grandi, P. S. Pizani. *Sol. State Commun.*, **133**:411, 2005.
- [47] S. Martelli, G. Mazzone, M. Vittori-Antisari. *J. Mater. Res.*, **6**:499, 1991.
- [48] K. Chattopadhyay, X.-M. Wang, K. Aoki, T. Masumoto. *J. Alloys & Comp.*, **232**:224, 1996.
- [49] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, P. S. Pizani. *Solid State Commun.*, **123**:179, 2002.
- [50] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, P. S. Pizani. *Physica B*, **324**:409, 2002.
- [51] H. Gleiter. *Prog. Mater. Sci.*, **33**:223, 1989.
- [52] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Hoboken, EUA, 8^a ed., 2005.
- [53] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, New York, US, 1976.
- [54] Z. Strnad. *Glass-Ceramic Materials*. Elsevier, Amsterdam, Hol., 1986.
- [55] Aplicações do Método de Rietveld. Carlos de Oliveira Paiva Santos, disponível em <http://labcacc.iq.unesp.br>, ou em <http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/sr/sreffect.htm>.
- [56] D. T. Cromer, J. B. Mann. *Acta Cryst. A*, **24**:321, 1968.

- [57] S. Sasaki. *Anomalous Scattering Factors for Synchrotron Radiation Users, Calculated using Cromer and Liberman's Method*. National Laboratory for High Energy Physics, Tokio, Japan, 1984.
- [58] TAPP, version 2.2 (1990), E. S. Microware, Inc., 2234 Wade Court, Hamilton, OH 45013.
- [59] ICSD - Inorganic Crystal Structure Database, Gmchin-Intitut fur Anorganische Chemie und Fachinformationszentrum FIZ, Karlsruhe, 1995.
- [60] T. E. Faber, J. M. Ziman. *Philos. Mag.*, **11**:153, 1965.
- [61] C. N. J. Wagner. *Liquid Metals*. Marcel Dekker, New York, EUA, 1972.
- [62] J. Krogh-Moe. *Acta Cryst.*, **9**:951, 1956.
- [63] N. Norman. *Acta Cryst.*, **10**:370, 1957.
- [64] G. Pálinkas. *Acta Cryst. A*, **29**:10, 1973.
- [65] C. Hausleitner, J. Hafner. *Phys. Rev. B*, 45(**1**):128, 1992.
- [66] H. E. Kissinger. *Anal. Chem.*, **29**:1702, 1957.
- [67] M. Hansen, K. Anderko. *Constitution of Binary Alloys*. Genium Publishing Corp./McGraw-Hill, New York, EUA, 2^a ed., 1991.